RHAC.

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1958

ERSTES HEFT

MIT 36 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 27. NOVEMBER 1957

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1958

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1957 wird ein Band von etwa 800 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 660.—, DM 110.—, sfr. 113.—, £ 26.—, $ 9/7/- erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 76 71 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1958 **Inhaltsverzeichnis** 1. Heft

Seite

Vonesch, E. E., y O. A. Guagnini. Estudios sobre ácidos hidroxámicos ... 1

Večeřa, M., D. Šnobl und L. Synek. Ein Schnellverfahren zur C-H-Mikrobestimmung in organischen Substanzen ... 9

Večeřa, M., und D. Šnobl. Mikrobestimmung von Schwefel ... 28

Večeřa, M., und J. Bulušek. Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Stoffen ... 41

Schulek, E., E. Pungor und J. Trompler. Neue Wege in der Gasanalyse. IV ... 52

Bladh, E., K. J. Karrman, and O. Andersson. On the Microdetermination of Sulphur in Organic Compounds by the Silver Gauze Method ... 60

Gasparič, J., und M. Večeřa. Über die Wahl der Lösungsmittelsysteme bei der papierchromatographischen Trennung organischer Verbindungen ... 68

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. I ... 92

Morgan, D. J. The Micro-Determination of Secondary Aliphatic Amines 104

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH †- Mainz
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1958

MIT 224 TEXTABBILDUNGEN

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1958

Inhaltsverzeichnis

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 27. November 1957)

Seite

Vonesch, E. E., y **O. A. Guagnini.** Estudios sobre ácidos hidroxámicos... 1

Večeřa, M., D. Šnobl und **L. Synek.** Ein Schnellverfahren zur C-H-Mikrobestimmung in organischen Substanzen 9

Večeřa, M., und **D. Šnobl.** Mikrobestimmung von Schwefel 28

Večeřa, M., und **J. Bulušek.** Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Stoffen 41

Schulek, E., E. Pungor und **J. Trompler.** Neue Wege in der Gasanalyse. IV 52

Bladh, E., K. J. Karrman, and **O. Andersson.** On the Microdetermination of Sulphur in Organic Compounds by the Silver Gauze Method..... 60

Gasparič, J., und **M. Večeřa.** Über die Wahl der Lösungsmittelsysteme bei der papierchromatographischen Trennung organischer Verbindungen 68

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. I 92

Morgan, D. J. The Micro-Determination of Secondary Aliphatic Amines 104

Nonowa, D. Chr. Die photometrische Mikrobestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure und Methylenblau..... 111

Bark, L. S. Studies in Qualitative Analysis. III 117

Pöhm, M. Zur Mikrobestimmung von Tropaalkaloiden 120

Rocchiccioli, Claude. Etude de la distribution des ions sur colonnes échangeuses 124

Bailey, D., W. M. Downson, R. Harrison, and **T. S. West.** Studies in Qualitative Analysis. IV..... 137

Erdey, L., L. Mázor und **T. Meisel.** Argentometrische Mikrobestimmung organischer Halogenverbindungen nach Verbrennung in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator 140

MacDonald, R. P., and **J. Ploompuu.** Ultramicro Determination of Drugs in Blood Serum. II 147

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. II 151

Seite

Sverak, J., und **P. L. Reiser.** Gaschromatographischer Nachweis geringer Mengen Äther in Äthylen ... 159

Sant, B. R. A Spot Test for Hydrazine ... 169

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften ... 171

Buchbesprechungen ... 175

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 20. Januar 1958)

Monfeuga, Suzanne. Observations sur l'emploi des compteurs à cathode externe pour le dosage du tritium ... 177

Szabó, Z. G., M. T. Beck and **K. Tóth.** Colorimetric Determination of the Fluoride Ion Based on Interference with Extractability ... 181

Dupuis, Thérèse, et **J. Dupuis.** L'analyse des roches dolomitiques par dosage thermogravimétrique simultané du calcium et du magnésium 186

Hayes, O. B., and **J. Winterburn.** Studies in Qualitative Inorganic Analysis. V ... 197

Belcher, R., R. Harrison, and **W. I. Stephen.** Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VI ... 201

Tanaka, M. Méthode de précipitation à p_H constant des oxydes hydratés: Principe et applications en microanalyse du chrome et du molybdène 204

Bril, J. Détermination spectrophotométrique de l'aluminium et du fer dans les siliciums industriels ... 212

Pietsch, R. Metallfällungen mit Mono- und Dimethylarsinsäure ... 220

Perold, G. W., and **Johanna M. Snyman** (née **Theron**). Aspects of Organic Analysis. VI: The Micro-Determination of Active Hydrogen in Highly Insoluble Substances ... 225

Inglis, A. S. Some Studies in the Microanalytical Determination of Acetyl Groups ... 228

Reid, A. F. Micro-Potentiometric Determination of Periodate by Arsenite-Iodine Titration ... 236

Mével, N., et **B. Lacruche.** Dosage volumétrique du potassium après précipitation à l'état de tétraphénylborure ... 241

Sandri, G. Über die Verwendung der Goldbromwasserstoffsäure zum mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen .. 248

Sandri, G. Die Bromthalliumsäure als neues Reagens zum Nachweis organischer Basen ... 253

Cimerman, Ch., and **R. Pavlovec.** Micro-Gravimetric Determination of Cadmium with 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-Benzoxazole ... 259

Neu, R. Die Alkalispaltung der Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron-Derivate als mikrochemische Arbeitsmethode ... 266

Crawford, A., J. G. Palmer, and **J. H. Wood.** The Determination of Arsenic in Microgram Quantities in Coal and Coke ... 277

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften ... 295

Buchbesprechung ... 302

Abkürzungen ... 303

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 14. März 1958)

Seite

Turner, B. M. Quantitative Microscopic Ionophoresis and Chromatography 305

Schöber, G., und V. Gutmann. Über die polarographische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Cäsium 319

Boëtius, M., G. Gutbier und H. Reith. Bestimmung von Halogen (Cl, Br, J) und Schwefel in einer Einwaage nach dem Vorbild der Mikromethode von W. Schöniger 321

Dawson, J., and R. J. Magee. The Anion-Exchange Separation of Tin and Antimony 325

Dawson, J., and R. J. Magee. The Determination of Antimony, Tin and Lead 330

Feigl, F., and J. R. Amaral. Preliminary Test for Nitrogen- and Oxygen-Containing Groups in Organic Compounds 337

Bhuchar, V. M., and M. R. Verma. Annulus Method for the Separation and Detection of Titanium and Chromium on a Filter Paper 342

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. III 347

Bradford, L. W., and J. W. Brackett. Systematic Procedure for the Identification of Dangerous Drugs, Poisons, and Narcotics by Ultraviolet Spectrophotometry 353

Pilz, W. Die Bestimmung kleiner Mengen E 605 (Parathion, O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) und Methyl-E 605 (O,O-Dimethylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) in Luft und Bodenstaub 383

Hahn, F. L. Endpunktbestimmung durch Interpolation bei potentiometrischen Mikroanalysen 395

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. IV 402

Bark, L. S., and W. F. Jones. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VII 406

Willms, Ch. R., and W. M. Harding. The Effect of the Width of Paper on R_f Values of Amino Acids 411

Korkisch, J., A. Farag und F. Hecht. Eine neue Methode zur Anreicherung des Urans mittels Ionenaustausches und deren Anwendung zur Bestimmung des Urans in festen Proben 415

Sverak, J., und P. L. Reiser. Gaschromatographische Bestimmung kleinster Mengen Schwefelkohlenstoff in Kohlendioxyd und inerten Gasen nach vorangegangener Anreicherung 426

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 434

Buchbesprechungen 448

Abkürzungen 459

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 19. Mai 1958)

Seite

Kôno, T. An Automatic Method for Elementary Micro Analyses 461

Erdey, L., L. Mázor und **M. Pápay.** Mikrobestimmung des Fluors durch direkte argentometrische Titration des Chloridgehaltes des PbClF-Niederschlages 482

Spitzy, H., M. Reese und **H. Skrube.** Eine neue, einfache Jodbestimmung im Blutserum unter Anwendung der Isothermdiffusion 488

Németh, Š., und **M. Menkyna.** Zur quantitativen Bestimmung von Jod in Milch 510

Berlingozzi, S., G. Rapi und **A. Mazza.** Radialverfahren zur Ausführung der Elektrophorese und der Elektrorheophorese auf Papier 513

Török, T., und **S. Cséti.** Einwirkung des Magnesiums als dritter Legierungsbestandteil auf die Bestimmung von Zink in Aluminium..... 538

Pilz, W. Die Bestimmung kleiner Mengen aus aromatischen Isocyanaten entstandener Amine neben Isocyanaten in Luft und verdünnten Lösungen 545

Fukushima, S., K. Yukawa, M. Shigemoto, and **K. Otozai.** Another New Application of Standard-Addition Technique in Flame Spectrophotometry 553

Belcher, R., and **H. Weisz.** Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VIII 571

Meyer, S., und **O. G. Koch.** Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten. (Kurze Mitt.) 576

Bhuchar, V. M. Glass Apparatus for Annular Spot Testing. (Short Comm.) 577

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 580

Buchbesprechungen 587

Fünftes Heft

(Abgeschlossen am 14. Juli 1958)

Bock, R., und **S. Gorbach.** Die Bestimmung von Vanadiumspuren.... 593

Manns, O., und **S. Pfeifer.** Nachweis und quantitative Erfassung cyklischer Aldehyde mit 4-Aminoantipyrin 630

Czerepko, K. Der papierchromatographische Nachweis von ε-Caprolactam neben ε-Aminocapronsäure 638

Korkisch, J., und **A. Farag.** Über das Verhalten der Vanadium-, Molybdän- und Wolframascorbinatkomplexe am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 646

Seite

Korkisch, J., und **A. Farag.** Photometrische Bestimmung von Titan und dessen Trennung von Eisen, Chrom, Nickel und anderen Elementen mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400 659

Fuchs, E., Identifizierung von Objektverunreinigungen mit Feinbereichsbeugung 674

Gasparič, J. Papierchromatographische Trennung mehrkerniger Aromaten und ihrer Oxydationsprodukte 681

Pella, E. Über eine verbesserte Methode der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Mikrobestimmung nach Körbl 687

Kornhauser, A. Über die Secalonsäure 696

Duval, C. A propos de la poussée de l'air dans le four à cloche de la thermobalance de Chévenard 705

Hazenberg, W. M. A New Type of Combustion Tube for Carbon-Hydrogen Determination by the "Rapid Combustion Method" 709

Pan, Huo-Ping. Filtration Attachment for Pipets (Short Comm.) 713

Buchbesprechung 714

Sechstes Heft

(Abgeschlossen am 3. September 1958)

Neu, R. Nachweisgrenzen der Flavone mit Tetraphenyl-diboroxyd und langkettigen quartären Ammoniumverbindungen durch die Tüpfelreaktion nach F. Feigl 715

Malissa, H. Versuche zur mikrochemischen Niobbestimmung und zur Niob-Tantal-Trennung mit Hilfe von Pyrrolidindithiocarbamat 726

Eicken, Sigrid von. Die Bestimmung von Desmodur H (Hexamethylendiisocyanat) in Luft 731

Mukherji, A. K., and **A. K. Dey.** Micro-Determination of Uranium Using Ammonium Aurintricarboxylate as a Colorimetric Reagent 736

Meyer, S., und **O. G. Koch.** Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich 744

Musil, A., und **W. Haas.** Phenylhydrazindithiocarbaminsäure als analytisches Reagens 756

Roth, H. Mikrobestimmung einiger Atomgruppen 766

Ehrenberger, F., S. Gorbach und **W. Mann.** Beiträge zur mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen ... 778

Pilz, W. Die photometrische Mikrobestimmung des Vanadiums, insbesondere in biologischem Material 789

Seite

Brandstätter-Kuhnert, M., und **A. Martinek.** Die Glaspulvermethode von Kofler in der quantitativen Analyse von Zweistoffgemischen 803

Feigl, F., and **E. Jungreis.** Micro Detection of Hydrogen in Organic Compounds 812

Menzel, H., und **G. Siewert.** Zum Nachweis von Zinn und Antimon in der Halbmikroanalyse (Kurze Mitteilung) 814

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 816

Buchbesprechungen 817

Sachregister — Subject Index — Table des matières 821

Autorenverzeichnis

Amaral, J. R., siehe *Feigl, F.* S. 337.

Andersson, O., siehe *Bladh, E.* S. 60.

Bailey, D., Downson, W. M., Harrison, R., and *West, T. S.* Studies in Qualitative Analysis. IV. S. 137.

Bark, L. S. Studies in Qualitative Analysis. III. S. 117.

Bark, L. S. and *Jones, W. F.* Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VII. S. 406.

Beck, M. T., siehe *Szabó, Z. G.* S. 181.

Belcher, R., Harrison, R., and *Stephen, W. I.* Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VI. S. 201.

Belcher, R., and *Weisz, H.* Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VIII. S. 571.

Berlingozzi, S., Rapi, G., und *Mazza, A.* Radialverfahren zur Ausführung der Elektrophorese und der Elektrorheophorese auf Papier. S. 513.

Bhuchar, V. M. Glass Apparatus for Annular Spot Testing (Short Comm.). S. 577.

Bhuchar, V. M., and *Verma, M. R.* Annulus Method for the Separation and Detection of Titanium and Chromium on a Filter Paper. S. 342.

Bladh, E., Karrman, K. J., and *Andersson, O.* On the Microdetermination of Sulphur in Organic Compounds by the Silver Gauze Method. S. 60.

Bock, R., und *Gorbach, S.* Die Bestimmung von Vanadiumspuren. S. 593.

Boëtius, M., Gutbier, G., und *Reith, H.* Bestimmung von Halogen (Cl, Br, J) und Schwefel in einer Einwaage nach dem Vorbild der Mikromethode von W. Schöniger. S. 321.

Brackett, J. W., siehe *Bradford, L. W.* S. 353.

Bradford, L. W., and *Brackett, J. W.* Systematic Procedure for the Identification of Dangerous Drugs, Poisons, and Narcotics by Ultraviolet Spectrophotometry. S. 353.

Brandstätter-Kuhnert, M., und *Martinek, A.* Die Glaspulvermethode von Kofler in der quantitativen Analyse von Zweistoffgemischen. S. 803.

Brill, J. Détermination spectrophotométrique de l'aluminium et du fer dans les siliciums industriels. S. 212.

Bulušek, J., siehe *Večeřa, M.* S. 41.

Cimerman, Ch., and *Pavlovec, R.* Micro-Gravimetric Determination of Cadmium with 2-(o-Hydroxyphenyl)-Benzoxazole. S. 259.

Crawford, A., Palmer, J. G., and *Wood, J. H.* The Determination of Arsenic in Microgram Quantities in Coal and Coke. S. 277.

Cséti, S., siehe *Török, T.* S. 538.

Czerepko, K. Der papierchromatographische Nachweis von ε-Caprolactam neben ε-Aminocapronsäure. S. 638.

Dawson, J., and *Magee, R. J.* The Anion-Exchange Separation of Tin and Antimony. S. 325.

Dawson, J., and *Magee, R. J.* The Determination of Antimony, Tin and Lead. S. 330.

Dey, A. K., siehe *Mukherji, A. K.* S. 736.

Downson, W. M., siehe *Bailey, D.* S. 137.

Dupuis, J., siehe *Dupuis, Thérèse.* S. 186.

Dupuis, Thérèse, et *Dupuis, J.* L'analyse des roches dolomitiques par dosage thermogravimétrique simultané du calcium et du magnésium. S. 186.

Duval, C. A propos de la poussée de l'air dans le four à cloche de la thermobalance de Chévenard. S. 705.

Ehrenberger, F., Gorbach, S., und *Mann, W.* Beiträge zur mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen. S. 778.

Eicken, Sigrid von. Die Bestimmung von Desmodur H (Hexamethylendiisocyanat) in Luft. S. 731.

Erdey, L., Mázor, L., und *Meisel, T.* Argentometrische Mikrobestimmung organischer Halogenverbindungen nach Verbrennung in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator. S. 140.

Erdey, L., Mázor, L., und *Pápay, M.* Mikrobestimmung des Fluors durch direkte argentometrische Titration des Chloridgehaltes des PbClF-Niederschlages. S. 482.

Farag, A., siehe *Korkisch, J.* S. 415, 646, 659.

Feigl, F., and *Amaral, J. R.* Preliminary Test for Nitrogen- and Oxygen-Containing Groups in Organic Compounds. S. 337.

Feigl, F., and *Jungreis, E.* Micro Detection of Hydrogen in Organic Compounds. S. 812.

Fuchs, E. Identifizierung von Objektverunreinigungen mit Feinbereichsbeugung. S. 674.

Fukushima, S., Yukawa, K., Shigemoto, M., and *Otozai, K.* Another New Application of Standard-Addition Technique in Flame Spectrophotometry. S. 553.

Gasparič, J. Papierchromatographische Trennung mehrkerniger Aromaten und ihrer Oxydationsprodukte. S. 681.

Gasparič, J., und *Večeřa, M.* Über die Wahl der Lösungsmittelsysteme bei der papierchromatographischen Trennung organischer Verbindungen. S. 68.

Gorbach, S., siehe *Bock, R.* S. 593.

Gorbach, S., siehe *Ehrenberger, F.* S. 778.

Guagnini, O. A., siehe *Vonesch, E. E.* S. 1.

Gutbier, G., siehe *Boëtius, M.* S. 321.

Gutmann, V., siehe *Schöber, G.* S. 319.

Haas, W., siehe *Musil, A.* S. 756.

Hahn, F. L. Endpunktsbestimmung durch Interpolation bei potentiometrischen Mikroanalysen. S. 395.

Harding, W. M., siehe *Willms, Ch. R.* S. 411.

Harrison, R., siehe *Bailey, D.* S. 137.

Harrison, R., siehe *Belcher, R.* S. 201.

Hayes, O. B., and *Winterburn, J.* Studies in Qualitative Inorganic Analysis. V. S. 197.

Hazenberg, W. M. A New Type of Combustion Tube for Carbon-Hydrogen Determination by the "Rapid Combustion Method". S. 709.

Hecht, F., siehe *Korkisch, J.* S. 415.

Inglis, A. S. Some Studies in the Microanalytical Determination of Acetyl Groups. S. 228.

Jones, W. F., siehe *Bark, L. S.* S. 406.

Jungreis, E., siehe *Feigl, F.* S. 812.

Karrman, K. J., siehe *Bladh, E.* S. 60.

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. I. S. 92.

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. II. S. 151.

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. III. S. 347.

Koch, O. G. Beiträge zur Spurenanalyse. IV. S. 402.

Koch, O. G., siehe *Meyer, S.* S. 576, 744.

Kôno, T. An Automatic Method for Elementary Micro Analyses. S. 461.

Korkisch, J., und *Farag, A.* Photometrische Bestimmung von Titan und dessen Trennung von Eisen, Chrom, Nickel und anderen Elementen mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400. S. 659.

Korkisch, J., und *Farag, A.* Über das Verhalten der Vanadium-, Molybdän- und Wolframascorbinatkomplexe am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400. S. 646.

Korkisch, J., Farag, A., und *Hecht, F.* Eine neue Methode zur Anreicherung des Urans mittels Ionenaustausches und deren Anwendung zur Bestimmung des Urans in festen Proben. S. 415.

Kornhauser, A. Über die Secalonsäure. S. 696.

Lacruche, B., siehe *Mével, N.* S. 241.

MacDonald, R. P., and *Ploompuu, J.* Ultramicro Determination of Drugs in Blood Serum. II. S. 147.

Malissa, H. Versuche zur mikrochemischen Niobbestimmung und zur Niob-Tantal-Trennung mit Hilfe von Pyrrolidindithiocarbamat. S. 726.

Mann, W., siehe *Ehrenberger, F.* S. 778.

Manns, O., und *Pfeifer, S.* Nachweis und quantitative Erfassung cyklischer Aldehyde mit 4-Aminoantipyrin. S. 630.

Martinek, A., siehe *Brandstätter-Kuhnert, M.* S. 803.

Mázor, L., siehe *Erdey, L.* S. 140, 482.

Mazza, A., siehe *Berlingozzi, S.* S. 513.

Meisel, T., siehe *Erdey, L.* S. 140.

Menkyna, M., siehe *Németh, Š.* S. 510.

Menzel, H., und *Siewert, G.* Zum Nachweis von Zinn und Antimon in der Halbmikroanalyse. S. 814.

Mével, N., et *Lacruche, B.* Dosage volumétrique du potassium après précipitation à l'état de tétraphénylborure. S. 241.

Meyer, S., und *Koch, O. G.* Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten. (Kurze Mitt.) S. 576.

Meyer, S., und *Koch, O. G.* Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich. S. 744.

Monfeuga, Suzanne. Observations sur l'emploi des compteurs à cathode externe pour le dosage du tritium. S. 177.

Morgan, D. J. The Micro-Determination of Secundary Aliphatic Amines. S. 104.

Mukherji, A. K., and *Dey, A. K.* Micro-Determination of Uranium Using Ammonium Aurintricarboxylate as a Colorimetric Reagent. S. 736.

Musil, A., und *Haas, W.* Phenylhydrazindithiocarbaminsäure als analytisches Reagens. S. 756.

Németh, Š., und *Menkyna, M.* Zur quantitativen Bestimmung von Jod in Milch. S. 510.

Neu, R. Die Alkalispaltung der Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron-Derivate als mikrochemische Arbeitsmethode. S. 266.

Neu, R. Nachweisgrenzen der Flavone mit Tetraphenyl-diboroxyd und langkettigen quartären Ammoniumverbindungen durch die Tüpfelreaktion nach F. Feigl. S. 715.

Nonowa, D. Chr. Die photometrische Mikrobestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure und Methylenblau. S. 111.

Otozai, K., siehe *Fukushima, S.* S. 553.

Palmer, J. G., siehe *Crawford, A.* S. 277.

Pan, Huo-Ping. Filtration Attachement for Pipets. S. 713.

Pápay, M., siehe *Erdey, L.* S. 482.

Pavlovec, R., siehe *Cimerman, Ch.* S. 259.

Pella, E. Über eine verbesserte Methode der Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung nach Körbl. S. 687.

Perold, G. W., and *Snyman, Johanna M.* (née *Theron*). Aspects of Organic Analysis. VI: The Micro-Determination of Active Hydrogen in Highly Insoluble Substances. S. 225.

Pfeifer, S., siehe *Manns, O.* S. 630.

Pietsch, R. Metallfällungen mit Mono- und Dimethylarsinsäure. S. 220.

Pilz, W. Die Bestimmung kleiner Mengen E 605 (Parathion, O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) und Methyl-E 605 (O,O-Dimethylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) in Luft und Bodenstaub. S. 383.

Pilz, W. Die Bestimmung kleiner Mengen aus aromatischen Isocyanaten entstandener Amine neben Isocyanaten in Luft und verdünnten Lösungen. S. 545.

Pilz, W. Die photometrische Mikrobestimmung des Vanadiums, insbesondere in biologischem Material. S. 789.

Ploompuu, J., siehe *MacDonald, R. P.* S. 147.

Pöhm, M. Zur Mikrobestimmung von Tropaalkaloiden. S. 120.

Pungor, E., siehe *Schulek, E.* S. 52.

Rapi, G., siehe *Berlingozzi, S.* S. 513.

Reese, M., siehe *Spitzy, H.* S. 488.

Reid, A. F. Micro-Potentiometric Determination of Periodate by Arsenite-Iodine Titration. S. 236.

Reiser, P. L., siehe *Sverak, J.* S. 159, 426.

Reith, H., siehe *Boëtius, M.* S. 321.

Rocchiccioli, Claude. Etude de la distribution des ions sur colonnes échangeuses. S. 124.

Roth, H. Mikrobestimmung einiger Atomgruppen. S. 766.

Sandri, G. Über die Verwendung der Goldbromwasserstoffsäure zum mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen. S. 248.

Sandri, G. Die Bromthalliumsäure als neues Reagens zum Nachweis organischer Basen. S. 253.

Sant, B. R. A Spot Test for Hydrazine. S. 169.

Schöber, G., und *Gutmann, V.* Über die polarographische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Cäsium. S. 319.

Schulek, E., Pungor, E., und *Trompler, J.* Neue Wege in der Gasanalyse. IV. S. 52.

Shigemoto, M., siehe *Fukushima, S.* S. 553.

Siewert, G., siehe *Menzel, H.* S. 814.

Skrube, H., siehe *Spitzy, H.* S. 488.

Šnobl, D., siehe *Večeřa, M.* S. 9, 28.

Snyman, Johanna M. (née *Theron*), siehe *Perold, G. W.* S. 225.

Spitzy, H., Reese, M., und *Skrube, H.* Eine neue, einfache Jodbestimmung im Blutserum unter Anwendung der Isothermdiffusion. S. 488.

Stephen, W. I., siehe *Belcher, R.* S. 201.

Sverak, J., und *Reiser, P. L.* Gaschromatographischer Nachweis geringer Mengen Äther in Äthylen. S. 159.

Sverak, J., und *Reiser, P. L.* Gaschromatographische Bestimmung kleinster Mengen Schwefelkohlenstoff in Kohlendioxyd und inerten Gasen nach vorangegangener Anreicherung. S. 426.

Synek, L., siehe *Večeřa, M.* S. 9.

Szabó, Z. G., Beck, M. T., and *Tóth, K.* Colorimetric Determination of the Fluoride Ion Based on Interference with Extractability. S. 181.

Tanaka, M. Méthode de précipitation à p_H constant des oxydes hydratés: Principe et applications en microanalyse du chrome et du molybdène. S. 204.

Török, T., und *Cséti, S.* Einwirkung des Magnesiums als dritter Legierungsbestandteil auf die Bestimmung von Zink in Aluminium. S. 538.

Tóth, K., siehe *Szabó, Z. G.* S. 181.

Trompler, J., siehe *Schulek, E.* S. 52.

Turner, B. M. Quantitative Microscopic Ionophoresis and Chromatography. S. 305.

Večeřa, M., und *Bulušek, J.* Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Stoffen. S. 41.

Večeřa, M., siehe *Gasparič, J.* S. 68.

Večeřa, M., und *Šnobl, D.* Mikrobestimmung von Schwefel. S. 28.

Večeřa, M., Šnobl, D., und *Synek, L.* Ein Schnellverfahren zur C-H-Mikrobestimmung in organischen Substanzen. S. 9.

Verma, M. R., siehe *Bhuchar, V. M.* S. 342.

Vonesch, E. E., y *Guagnini, O. A.* Estudios sobre ácidos hidroxámicos. S. 1.

Weisz, H., siehe *Belcher, R.* S. 571.

West, T. S., siehe *Bailey, D.* S. 137.

Willms, Ch. R., and *Harding, W. M.* The Effect of the Width of Paper on R_f-Values of Amino Acids. S. 411.

Winterburn, J., siehe *Hayes, O. B.* S. 197.

Wood, J. H., siehe *Crawford, A.* S. 277.

Yukawa, K., siehe *Fukushima, S.* S. 553.

Universidad Nacional de La Plata, Argentina
Facultad de Química y Farmacia. Cátedra de Toxicología y Química Legal

Estudios sobre ácidos hidroxámicos

VIII. Microvaloración fotocolorimétrica de ésteres fórmicos. Aplicación del numero de formilo a la caracterización de aromatizantes y esencias*

Por

Eugenio E. Vonesch y Omar A. Guagnini

Con 1 Figura

(Recibido el 25 de marzo de 1957)

La determinación de ésteres fórmicos en productos naturales o artificiales se halla afectada por la presencia de otros ésteres carboxílicos y diversos compuestos orgánicos e inorgánicos con los que pueden encontrarse mezclados. Las reacciones aplicadas en éstos casos carecen de especificidad, por cuanto se producen también con los demás ésteres carboxílicos y otros grupos funcionales de las substancias presentes[3]. Las técnicas descriptivas en la literatura son genéricas, expresándose sus resultados en forma de índice, cuyos valores orientan en forma global, sobre la composición de un determinado producto. No existe actualmente una técnica para la valoración específica de ésteres fórmicos, ni un índice adecuado para ellos[1,4].

La reacción de hidroxilaminolisis selectiva de los ésteres fórmicos, ya analizada cualitativamente[2], se ha estudiado en este trabajo desde el punto de vista cuantitativo, con el fin de lograr una técnica específica, aplicable a diversos productos naturales. Esto permitió desarrollar una técnica aplicable a esencias y aromatizantes naturales o artificiales, basada en la transformación de los ésteres fórmicos en ácido formohidroxámico y su valoración por fotocolorimetría como quelato férrico. Ella se caracteriza por su rapidez y sencilla ejecución, y se halla adaptada para valorar de 50 a 500 microgramos de radical formilo, con un límite

* Presentado en las 8as Sesiones Químicas Argentinas. La Plata, V, 1956.

de dilución de 5 partes por millón. La valoración específica del radical formilo, permite proponer como índice característico de diversos productos, un número de formilo, que se define como la cantidad por mil de radical formilo proveniente de ésteres fórmicos contenidos en una muestra.

Parte Experimental

Aparato

Espectrofotómetro Universal Coleman, modelo 14, Filtro P C No. 4 ajustado a 520 mμ.

Reactivos

A. Solución reactivo de hidroxilamina, aproximadamente molar. Se la prepara disolviendo 0,1 mol (7 gramos) de clorhidrato de hidroxilamina en 85 ml de etanol de 70%, se le agrega 8 a 10 gotas de solución alcohólica al 0,5% de fenolftaleína y se añade hidróxido de sodio al 40% hasta alcalinidad. Se decolora la fenolftaleína con gotas de ácido clorhídrico diluido y se completa con agua destilada a 100 ml. El reactivo se mantiene estable por más de dos meses.

B. Hidróxido de amonio 1 *N*, aproximadamente.

C. Solución concentrada de perclorato férrico. Se la prepara por disolución a suave calor de 0,8 gramos de hierro porfirizado (p. a.), en 10 ml de ácido perclórico al 70%, agregando a continuación 10 ml de agua destilada y finalmente etanol de 95% hasta completar 100 ml.

D. Solución reactivo de perclorato férrico. Tomar 5 ml de C y 10 ml de ácido perclórico al 70%, y llevar a 100 ml con etanol de 95%.

E. Soluciones de ésteres fórmicos. Se las prepara por pesada de ésteres redestilados. Contienen entre 1,1 y 1,4 gramos de éster exactamente pesados y diluidos hasta 100 ml con etanol neutro. Se prepararon las soluciones de los siguientes ésteres: Formiato de etilo, isobutilo, isoamilo, octilo n, bencilo y ciclohexanilo.

F. Soluciones diluidas de ésteres fórmicos. Se las prepara por dilución al décimo con etanol neutro de las soluciones E.

Curva de titulación de ésteres fórmicos

Se estableció la curva de titulación fotocolorimétrica de acuerdo con la siguiente técnica:

Técnica

Se dispone de un tubo graduado de 0,05 a 0,8 ml de F, se le agregan 0,5 ml de A y de 0,2 a 0,3 ml de B hasta obtener el viraje al rosado de la fenolftaleína. Después de 10 minutos a temperatura ambiente, se agregan 4 ml de D y se completa con etanol de 95% hasta 10 ml. Se mezcla, se pasa el líquido al tubo fotocolorimétrico y se efectúa a continuación la correspondiente lectura.

Cálculo

Los valores obtenidos con los diferentes ésteres muestran concordancia de la reacción cromática con la ley *Lambert-Beer*, dentro de un intervalo de 50 a 500 microgramos. A fin de simplificar los cálculos, resulta conveniente referir las lecturas fotocolorimétricas, obtenidas para las distintas

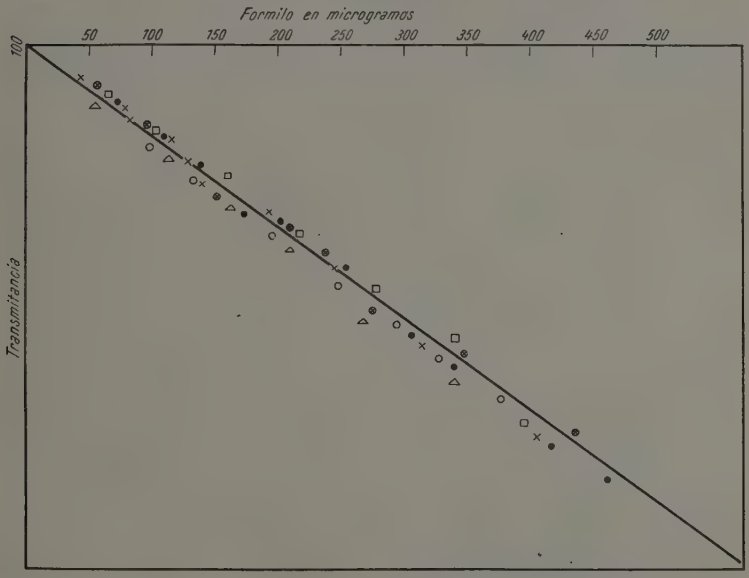


Gráfico No. 1

Formiato de bencilo. Factor de transformación: 3,02. ⊕ Formiato de ciclohexanilo. Factor de transformación: 2,84. ● Formiato de etilo. Factor de transformación: 1,64. △ Formiato de isobutilo. Factor de transformación: 2,26. ○ Formiato de isoamilo. Factor de transformación: 2,58. × Formiato de octilo n. Factor de transformación: 3,51.

cantidades de cada éster en particular, a su contenido en radical formilo. De este modo, las curvas individuales quedan reducidas a una sola, la que relaciona la lectura fotocolorimétrica con la cantidad de radical formilo. Ella permite determinar directamente el número de formilo, y para referirla a un éster fórmico determinado, basterá multiplicar el resultado por el correspondiente factor de transformación.

Determinación del número de formilo en aromatizantes y esencias

Se prepara una tabla de valores de radical formilo en función de la lectura corregida del fotocolorímetro que se utilizará; ellos transportados a papel semi-logarítmico, darán una recta similar a la del gráfico No. 1,

entre 50 y 500 microgramos de radical formilo. En base a ella se podrá calcular el número de formilo.

Técnica

Se pesa en tubo graduado la cantidad adecuada de muestra la que debe contener entre 100 a 250 microgramos de éster fórmico; generalmente bastan de 10 a 50 miligramos. Se agregan 0,5 ml de A y 0,3 a 0,4 de B, hasta obtener el viraje de la fenolftaleína; se mezcla cuidadosamente y deja a temperatura ambiente por 10 minutos. En caso de no lograr el viraje de la fenolftaleína con el volumen de B anotado, tomar nueva muestra y emplear hidróxido de amonio más concentrado, para evitar el enturbiamiento que produce el exceso de agua. Una vez cumplido el tiempo de la hidroxilaminolisis se agrega 4 ml de D y completa con alcohol de 95% hasta 10 ml. Se mezcla, se pasa a un tubo fotocolorimétrico y se realiza a continuación la lectura. Previamente debe ajustarse el

Cuadro No. 1. Número de formilo en esencias y aromatizantes

	Cantidad pesada en mg	Cantidad de formilo obtenida en μg	Número de formilo
Esencia de Bergamota (natural)	36	no contiene	0
Esencia de Citronela (natural)	104	228	2,19
Esencia de Clavo (natural)	50,9	125	2,45
Esencia de Espliego (artificial)	41	no contiene	0
Esencia de Geranio (natural)	12,1	440	36,30
Esencia de Geranio (artificial)	48,2	188	3,90
Esencia de Jacinto (artificial)	33,9	383	11,29
Esencia de Jazmín (artificial)	38,4	290	7,55
Esencia de Lavanda (natural)	21,3	122	5,72
Esencia de Lilas (artificial)	43	no contiene	0
Esencia de Limón (natural)	39	no contiene	0
Esencia de Mandarina (natural)	41	no contiene	0
Esencia de Melisa (artificial)	34,6	112	3,23
Esencia de Menta — tipo americano (natural)	45,3	no contiene	0
Esencia de Naranja Amarga (natural)	63,1	87	1,10
Agua de Rosas (artificial)	105,8	60	0,56
Aromatizante Ananá (artificial)	32	no contiene	0
Aromatizante Banana (artificial)	28	no contiene	0
Aromatizante Damasco (artificial)	34	no contiene	0
Aromatizante Frambuesa (artificial)	61	no contiene	0
Aromatizante Frutilla (artificial)	48	no contiene	0
Aromatizante Granadina (artificial)	52	124	2,37
Aromatizante Grosella (artificial)	39	no contiene	0
Aromatizante Tutti Frutti (artificial)	31	no contiene	0

Cuadro No. 2. Ensayos de recuperación

	Cantidad pesada en mg	Cantidad de formilo agregada en μg	Cantidad de formilo recuperada en μg	Error %
Esencia de Bergamota	38,6	180	173	— 3,9
Esencia de Citronela	108,7	180*	432	+ 3,3
Esencia de Naranja Amarga	63	185*	250	— 5,7
Esencia de Limón	71	175	177	+ 1,1
Esencia de Menta — tipo americano	45,3	104	88	— 15,4
Esencia de Lavanda	19,8	180*	288	+ 3,4
Esencia de Jacinto	36,6	260*	677	+ 0,14
Esencia de Geranio (natural)	11,9	175*	577	+ 5,5
Esencia de Geranio (artificial)	47,5	175*	340	— 5,5
Esencia de Jazmín	28,8	180*	332	— 6,5
Esencia de Melisa	30,9	155*	250	+ 4,2
Agua de Rosas	111,4	160*	220	— 0,9
Esencia de Mandarina	69	180	180	0
Esencia de Clavo	47,5	152*	264	— 19,00
Aromatizante Ananá	94,2	180	183	+ 1,7
Aromatizante Banana	73	180	182	+ 1,1
Aromatizante Frambuesa	36,2	260	254	— 2,4
Aromatizante Granadina	31	260*	321	— 3,7
Aromatizante Damasco	29	180	174	— 3,3
Aromatizante Tutti Frutti	42	180	170	— 5,9

* Se ha tenido en cuenta la cantidad de formilo existente originalmente en la muestra.

fotocolorímetro al 100% de transmitancia con un tubo testigo, que contiene una cantidad de muestra igual a la utilizada para la valoración, 4 ml de D y etanol hasta 10 ml.

Cálculo

La lectura fotocolorimétrica llevada a la curva de titulación previamente establecida, permite calcular directamente la cantidad de radical formilo. El número de formilo se obtiene expresando su contenido para mil partes de muestra.

Discusión

La reacción de hidroxilaminolisis de los ésteres carboxílicos se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$R—CO \cdot OR' + NH_2OH \rightarrow R—CO \cdot NH \cdot OH + R'—OH.$$

Es válida para todos los ésteres fórmicos y se cumple en general para todos los otros ésteres. Ello se debe a la influencia de la velocidad de

reacción, que para el caso de los ésteres fórmicos, permite cumplirla fácilmente. Para lograr la diferenciación de los ésteres fórmicos, respecto de los demás ésteres, debe tenerse en cuenta la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración; factores éstos que influyen en la producción del compuesto hidroxámico. La temperatura al acelerar estos procesos debe reducirse al máximo compatible con la obtención del compuesto. Afortunadamente se cumple para los formiatos a temperaturas de 20° C o inferiores. En cuanto al tiempo, los ésteres fórmicos requieren, a temperaturas inferiores a 20° C, de 10 a 15 minutos, para originar el ácido formohidroxámico en cantidades suficientes para valorarlos. Los acetatos, cuyo comportamiento es el más próximo al de los formiatos, requieren un tiempo más prolongado, al punto que en soluciones inferiores del 1%, practicamente no desarrollan color, al agregar los reactivos cromáticos. La concentración de los ésteres en las muestras analizadas, cuanto mayor es, se opone a los límites de temperatura y tiempo fijados. En un trabajo anterior, se ha considerado la influencia de proporciones de los acetatos en el reconocimiento de los formiatos[2]. Por tal motivo es necesario, cuando se valoran aromatizantes con apreciables proporciones de acetatos, reducir la magnitud de la muestra, para que la cantidad tomada de acetatos sea inferior a 5 mg, por cuanto la sensibilidad, en éstas condiciones para los mismos, es de quinientas partes por millón, en tanto que para los formiatos es de una a cinco partes por millón.

Examinados los resultados resumidos en los Cuadros No. 1 y 2, se demuestra la aplicabilidad del método a diversas esencias y aromatizantes, debiéndose operar entre 10 y 50 miligramos de muestra. El porcentaje de recuperación es ampliamente satisfactorio, con un error inferior al 5%, en la mayoría de los casos.

La sencillez de la técnica, sus reactivos económicos y particularmente por las mínimas cantidades usadas de muestras, muchas veces costosas, permite aconsejar éste método para la valorización de ésteres fórmicos en esencias y aromatizantes, naturales y sintéticos.

Conclusiones

Se propone una técnica para la valoración fotocolorimétrica de pequeñas cantidades de ésteres fórmicos, adaptada a mezclas complejas con otros ésteres y diversas sustancias orgánicas. Se establece el número de formilo, aplicable como índice, para la caracterización de aromatizantes y esencias naturales y sintéticas.

Resumen

Se establece un método de valoración de ésteres fórmicos por determinación fotocolorimétrica del formohidroxamato férrico obtenido en

condiciones específicas. La técnica desarrollada permite operar entre 50 y 500 microgramos de radical formilo, con un límite de dilución de 5 partes por millón. Se indica su aplicación para la determinación de ésteres fórmicos en aromatizantes y esencias naturales y artificiales, siendo las características del método su rapidez, su sencilla ejecución y las pequeñas cantidades de muestra necesarias. Se propone como índice característico de éstos productos, el número de formilo, que se define como la cantidad de radical formilo proveniente de ésteres fórmicos contenidos en mil partes.

Zusammenfassung

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Ameisensäureestern wird angegeben, die sich der photometrischen Bestimmung des unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Eisen(III)-formhydroxamates bedient. Die entwickelte Arbeitstechnik erlaubt, mit Formylradikalmengen zwischen 50 und 500 μg und einer Grenzkonzentration von 1 : 200000 zu arbeiten. Die Methode findet Anwendung bei der Bestimmung von Ameisensäureestern in ätherischen Ölen sowie natürlichen und künstlichen Riechstoffen. Die Vorteile der Methode sind die rasche und einfache Ausführbarkeit, die Empfindlichkeit und die Kleinheit der erforderlichen Probemengen. Als charakteristischer Index dieser Produkte wird die Formylzahl vorgeschlagen, die als diejenige Menge Formylradikal definiert wird, die in den in 1000 Teilen Probe enthaltenen Estern gefunden werden kann.

Summary

A method is given for the quantitative determination of esters of formic acid, which employs the photometric determination of the iron(III) formhydroxamate obtained under certain conditions. The procedure as developed permits working with amounts of formyl radical between 50 and 500 μg and with a dilution limit of 1 : 200000. The method may be used in determining the formic esters in ethereal oils and also in natural and synthetic odorous materials. The advantages of the method are: rapid and simple execution, sensitivity, and small size of the requisite samples. It is proposed to use the formyl number as a characteristic index of these products. It is defined as that weight of formyl radical present in the formic esters of 1000 parts of the sample.

Résumé

Description d'une méthode de dosage des esters formiques fondée sur le dosage photométrique du formhydroxamate ferrique dont la formation a lieu dans des conditions déterminées. La technique opératoire mise au point permet d'effectuer des déterminations sur des quantités de radical formyle comprises entre 50 et 500 μg avec une limite de concentration de 1 : 200000. La méthode trouve son emploi pour la détermination des esters formiques dans les huiles essentielles ainsi que dans les parfums naturels et synthétiques. Les avantages de la méthode sont la rapidité et la simplicité d'exécution, la sensibilité et la petitesse des prises d'essai nécessaires. Les auteurs proposent un indice de formyle pour la caractérisation des produits considérés: il est

défini par la quantité de radical formyle provenant des esters formiques contenus en mille parties d'échantillon.

Bibliografía

[1] Essential Oil Association of USA, Scientific Section (1954).

[2] *O. A. Guagnini* y *E. E. Vonesch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1767.

[3] *E. Günther*, The Essential Oils, 2da. Ed. New York: Van Nostrand. 1948.

[4] *G. Igolen, L. Crabalona, J. Daumas, L. Bénézet* y *P. Teisseire*, Méthodes et constantes analytiques des huiles essentielles, adoptées par une commission de normalisation. Grasse: Syndicat des fabricants et importeurs d'huiles essentielles et produits aromatiques naturels. 1954.

Mikroanalytisches Laboratorium, VÚOS, Pardubice-Rybitví, ČSR

Ein Schnellverfahren zur C-H-Mikro-Bestimmung in organischen Substanzen

XIII. Mitteilung über die quantitative organische Analyse[16]

Von

M. Večeřa, D. Šnobl und L. Synek

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1957)

Wenn auch das Preglsche[1] Verfahren zur C-H-Mikro-Bestimmung gegenwärtig noch in der Betriebspraxis der meisten mikroanalytischen Laboratorien[2] verwendet wird, wurden unlängst andere Methoden (vgl. die Übersichtsreferate von *Kainz*[3] und *Schöniger*[4]) beschrieben, so daß die *Pregl*sche Methode in absehbarer Zeit wahrscheinlich durch neue Schnellmethoden ersetzt werden wird. Eine vollkommene Beherrschung der von *Pregl* beschriebenen Methodik ist nämlich wegen der komplizierten Apparatur, Durchführung und der großen Anzahl von Fehlerquellen[5, 6] schwer zu erreichen, besonders wenn es sich um weniger qualifiziertes Personal handelt.

Vor zwei Jahren haben wir auch in unserem Laboratorium die Entwicklung einer Methode in Angriff genommen, die den an ein modernes mikroanalytisches Verfahren gestellten Anforderungen[7] möglichst standhält. Wir hatten Gelegenheit, die Methode nach *Pregl*[1], *Kainz*[8], *Niederl*[9], *Körbl*[10], und die Verbrennung im leeren Rohr[11,12] zu überprüfen. Die dadurch erworbenen Erfahrungen haben uns, in Verbindung mit langjähriger Praxis in der Durchführung von Semimikroelementaranalysen und deren Automatisation[13] die Möglichkeit gegeben, diese Entwicklung erfolgreich zu Ende zu führen, wobei uns gelungen ist, eine einfache und schnelle Mikromethode auszuarbeiten.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, diese Schnellmethode zur C-H-Mikro-Bestimmung in organischen Substanzen zu beschreiben, eine Analyse der einzelnen Vorgänge der Bestimmung an Hand statistischer

Bewertung durchzuführen und die den Fortschritt der Arbeitsweise fördernden apparativen Neuerungen kurz hervorzuheben. Durch Erforschung einzelner Abschnitte des Analysenganges haben wir beabsichtigt, einerseits die empfindlichsten Operationen des Verfahrens kennenzulernen, anderseits die notwendigen Voraussetzungen für das rationelle Anlernen neuer Laboratoriumskräfte zu schaffen.

Das Prinzip des Verfahrens

Die in ein Platinschiffchen eingewogene Substanz wird in einem kurzen Quarzrohr und einem langsamen Strom gereinigten Sauerstoffs durch katalytische Wirkung von Co_3O_4 möglichst schnell verbrannt. Die Halogene und Schwefeloxyde werden durch eine innerhalb des Verbrennungsrohres befindliche Silberschicht zurückgehalten, die Stickstoffoxyde werden durch aktiviertes Mangandioxyd außerhalb des Verbrennungsrohres adsorbiert. Das Wasser wird durch Anhydrone in einem offenen, das Kohlendioxyd in einem verschließbaren Absorptionsgefäß durch Ascarite abgefangen. Nach kurzem Spülen der ganzen Anlage werden die beiden Absorptionsgefäße abgenommen und ihre Gewichtszunahme festgestellt.

Das Wägen

Es wurde auf einer ungedämpften Mikrowaage „Sartorius", nach der Vorschrift von *Niederl*[9] gewogen. Bei der Belastung der Waage wurden Korrektionen verwendet.

Die Genauigkeit der Einwaagen wurde durch wiederholtes Wägen eines Platinschiffchens unter denselben Bedingungen festgestellt, die während des Einwägens der Substanz beibehalten werden. Aus 26 Resultaten wurde die Standardabweichung $s = \pm 1{,}84\,\mu g$ berechnet. Die Streuung der einzelnen Einwaage für 99% statistische Sicherheit beträgt $\pm 4{,}7\,\mu g$.

Die Genauigkeit der Auswaagen und dadurch die Richtigkeit der Empfindlichkeitskorrektionen der Waage wurde durch 26maliges Auswägen eines 10-g-Gewichtes, das dem Gewichte eines Absorptionsgefäßes entspricht, überprüft. Die berechnete Standardabweichung ist $s = \pm 1{,}83\,\mu g$, die Streuung beträgt also wieder $\pm 4{,}7\,\mu g$. Aus diesen Resultaten geht klar hervor, daß die Genauigkeit des Wägens bei Anwendung entsprechender Korrektionen nicht von der Belastung der Waage abhängt.

Ferner wurde die Reproduzierbarkeit des Gewichtes der Absorptionsapparate überprüft. Beide Apparate wurden nacheinander 15mal in folgender Weise gewogen: Das Absorptionsgefäß für Wasser wurde nach Abwischen mit einem Leinenläppchen in der Nähe der Waage in temperiertem Wägeraum stehengelassen, in der 10. Minute auf die Waage

gehängt und in der 13. Minute sein Gewicht abgelesen. Das Kohlendioxyd-Absorptionsgefäß wurde ebenso behandelt, es wurde aber in der 14. Minute auf die Waage gehängt und sein Gewicht in der 16. Minute abgelesen.

Diese Zeitabstände wurden erfahrungsgemäß gewählt, weil die Gewichtsänderungen der Apparate in diesem Zeitraum schon mit einer vernachlässigbaren Geschwindigkeit ablaufen, so daß die Streuung der Auswaagen durch kleine Zeitunterschiede nur unwesentlich beeinflußt wird.

Es wurde festgestellt, daß das Gewicht der Apparate bei wiederholtem Wägen einen merkbaren Trend aufweist, weil sich bei der Bearbeitung der Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate[29, 30] folgende Beziehungen ergaben:

1. für das Kohlendioxydgefäß:

$$y = -18{,}06 - x \cdot 4{,}168$$
$$s_y = \pm 9{,}52\,\mu g,\ s_a = \pm 5{,}18\,\mu g,\ s_b = \pm 0{,}57\,\mu g;$$

2. für das Wassergefäß:

$$y = -22{,}06 + x \cdot 4{,}032$$
$$s_y = \pm 13{,}5\,\mu g,\ s_a = \pm 7{,}35\,\mu g,\ s_b = \pm 0{,}81\,\mu g.$$

In diesen Gleichungen bedeuten: y die Gesamtgewichtsänderung des Absorptionsgefäßes bis zur n-ten Wägung; x die Ordnungszahl der Wägung; s_y die Standardabweichung des Apparatgewichtes; s_a die Standardabweichung des Anfangsgewichtes des Apparates; s_b die Standardabweichung des Regressionskoeffizienten.

Die Unterschiede der Regressionskoeffizienten von Null sind mit 99% Sicherheit reell, weil die Berechnung der t-Teste für das Kohlendioxydgefäß $t = 7{,}32$, für das Wassergefäß $t = 4{,}99$ ergeben hat, während der maximal zulässige t-Wert für 99% Sicherheit und entsprechende Anzahl der Freiheitsgrade $t = 3{,}012$ ist. Ebenso sind die Abweichungen der Anfangsgewichte als gesichert zu betrachten, weil sich $t = 3{,}49$ für den C-Apparat und $t = 4{,}00$ für den H-Apparat ergeben.

Die Apparatur

Das Schema der verwendeten Apparatur ist in der Abb. 1 dargestellt. Der Sauerstoff aus einer Stahlflasche wird durch eine Schicht des Verbrennungskatalysators, die in einem elektrischen Ofen[14] auf zirka 600° geheizt wird, gereinigt. Der Blasenzähler und die Trocknungseinrichtung sind nach *Pregl*[1] ausgeführt. Das Quarzrohr, das je 3 cm lange Schichten von Silberwolle und Verbrennungskatalysator enthält, ist an beiden Enden mit Schliffen versehen. Der Eintritt in das Rohr wird durch

einen eingeschliffenen Stöpsel verschlossen. Die Abmessungen des Rohres und der Füllung sind aus der Abb. 2 ersichtlich.

Der Verbrennungskatalysator wird nach folgender Vorschrift hergestellt: Ein Gemisch von 15 g Asbest und 10 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ wird

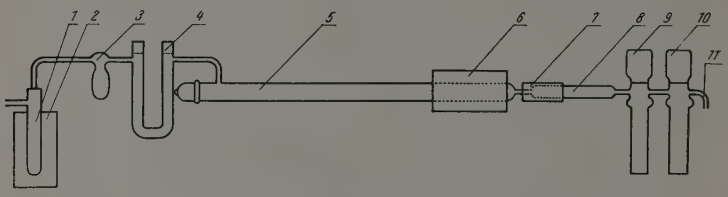


Abb. 1. Schema der Apparatur zur C-H-Mikro-Bestimmung
1 Röhrchen mit Katalysator, *2* Ofen (650°), *3* Blasenzähler, *4* U-Rohr mit Ascarite und Anhydrone, *5* Quarzrohr, *6* Ofen (700°), *7* Elektrischer Heizkörper, *8* H-Absorptionsröhrchen, *9* Röhrchen für Absorption der Stickoxyde, *10* C-Absorptionsröhrchen, *11* Gummischlauch

mit 50 ml dest. Wasser überschüttet, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und abgedampft. Der Trockenrückstand wird unter Luftzutritt bei 500 bis 600° geglüht.

Das Wasserabsorptionsröhrchen ist prinzipiell nach *Pregl* in offener Ausführung gebaut. Form und Abmessungen sind in Abb. 3 angegeben. Es wird über ein Drittel seiner Länge durch einen elektrischen Hilfsofen

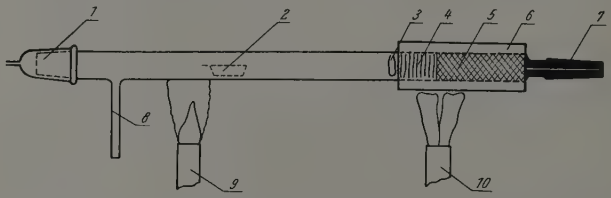


Abb. 2. Verbrennungsrohr
1 Schliffstopfen, *2* Platinschiffchen, *3* Platindraht, *4* Verbrennungskatalysator, *5* Silberwolle, *6* Messingrohr, *7* Schliffdorn, *8* Sauerstoffzuführung, *9* und *10* Gasbrenner

(Abb. 1) auf rund 100° erwärmt. Dieser Hilfsofen besteht aus einer Wicklung von 1 m Widerstandsdraht an einem 5 cm langen Glasröhrchen (Verbrauch 1,6 Watt).

Das Kohlendioxydabsorptionsröhrchen ist verschließbar; Form und Abmessungen sind aus der Abb. 4 ersichtlich. Genau so ist das Gefäß zur Absorption der Stickstoffoxyde gebaut und bemessen.

Die Gefäße werden untereinander durch Gummischläuche oder Schliffe verbunden, der Anschluß des H-Apparates an das Verbrennungsrohr erfolgt jedenfalls durch einen Schliff.

Die Verbrennung und Ausspülung

Quantitative Verbrennung des vorgelegten Stoffes und restlose Ausspülung der Verbrennungsgase in die Absorptionsapparate ist nicht nur eine Grundbedingung des Gelingens der Analyse, sondern auch der zeitraubendste Abschnitt des ganzen Vorganges, der die höchsten Anforderungen an die Geschicklichkeit und Erfahrung der Bedienung stellt. Daher ist dieser Abschnitt immer wieder Gegenstand zahlreicher Abänderungsvorschläge, die jedoch sehr mangelhaft begründet wurden. Einerseits wurde die bewährte katalytische Verbrennung durch Anwendung einiger besser als Kupfer-

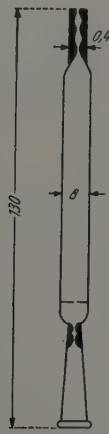


Abb. 3. H-Absorptionsröhrchen. Die Maße sind in mm angegeben

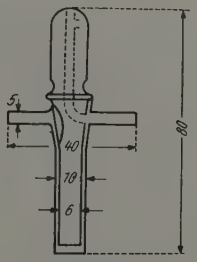


Abb. 4. C-Absorptionsröhrchen. Die Maße sind in mm angegeben

oxyd wirksamer Katalysatoren[3, 4], eventuell bei höheren Temperaturen[14], weiterentwickelt, anderseits wurde ein neuer Weg durch Anwendung eines leeren Rohres und Verbrennung im raschen Sauerstoffstrom[11, 12, 28] gegangen. Bei allen bisher veröffentlichten Verbrennungsverfahren war es unbedingt notwendig, für einen genügenden Sauerstoffüberschuß im Gasraum und für gründliche Durchmischung der Verbrennungsgase zu sorgen. Bei der katalytischen Verbrennung zwang dieser Umstand zu langsamem und vorsichtigem Erhitzen der Substanz[15]. Die Stauung der Zersetzungsprodukte der in die Verbrennungszone schnell eingedrungenen Dämpfe verursacht eine Störung der Druck- und Strömungsverhältnisse in der Apparatur, was zu unvollständiger Verbrennung der Substanz führen kann. Dies gilt besonders für die Mikroanalyse wegen der hierbei üblichen kurzen Katalysatorschicht.

Bei der Anwendung eines leeren Rohres müssen zu dem oben erwähnten Zweck sogar mehrere Maßnahmen getroffen werden, und zwar die soge-

nannte Vorverbrennung[12] der Substanz, ein rascher Sauerstoffstrom und eventuell auch umständlichere und kostspielige Einrichtungen (baffle chamber[11]). Die Vorverbrennung, die allerdings bei sublimierenden oder flüssigen Substanzen und bei schneller Arbeitsweise nur sehr schwer durchführbar ist, macht die Automatisation der Verbrennung fragwürdig, weil sie der Wartung bedarf. Durch den raschen Sauerstoffstrom werden weitere Schwierigkeiten hervorgerufen, da ein größeres Reinigungsaggregat, längere Silberschicht und das Abziehen der Blindwerte erforderlich sind[11, 28].

Wir haben uns, zumal bei der Verbrennung von Naphthalin, selbst überzeugt, daß alle erwähnten Verfahren in der angegebenen Durchführung nicht universell sind. Bei einer Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit von 30 ml/min wird diese Substanz auch durch eine Schicht von Quarzwolle, die auf 950° geheizt wird, nur unvollständig verbrannt. Auch das Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat, das sich sonst als ein sehr geeigneter Katalysator erwies[16], gewährleistet unter diesen Umständen keine vollständige Verbrennung, weil es unmöglich ist, seine Wirksamkeit durch Temperaturerhöhung zu steigern. Das in diesem Katalysator enthaltene Silber sintert oberhalb 600° und die Katalysatorschicht wird undurchlässig[17].

Nun glauben wir aber, daß es uns durch die Einführung des Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator gelungen ist, alle bekannten Schwierigkeiten bei der Verbrennung zu beseitigen. Bei Anwendung von nur 0,2 g dieses Oxyds auf einer 3 cm langen Asbestschicht, die auf 650 bis 700° erhitzt wird, und einem Sauerstoffstrom von 12 ml/min, haben wir alle uns bisher verfügbaren auch sublimierenden, flüssigen und Methan abspaltenden Substanzen innerhalb 3 bis 5 Minuten quantitativ verbrannt. Man kann die Verbrennungsgeschwindigkeit so weit steigern, daß leichte Explosionen auftreten, ohne dabei die Genauigkeit der Analysenresultate zu beeinträchtigen (s. Tabelle 1). Man braucht die angegebene Temperatur weder peinlich konstant zu halten, noch zu überwachen.

Die Spinellstruktur und ausgesprochene Neigung von Co_3O_4, Substraktionsphasen zu bilden[18], verknüpft mit verhältnismäßig hoher elektrischer Leitfähigkeit[19] und einem Sauerstoffdruck, der schon bei 900° 1 Atm.[20] erreicht, bedingen die hervorragende Eignung dieses Katalysators für die destruktive Oxydation organischer Stoffe.

Es ist jetzt nicht mehr notwendig, für Sauerstoffüberschuß zu sorgen, weil Co_3O_4 selbst die benötigte Sauerstoffmenge nachliefern kann. Die Katalysatorschicht glüht bei der Berührung mit organischen Dämpfen hell auf und gerade durch diese innere Temperatursteigerung wird die Sauerstoffabspaltung erleichtert und die vollständige Verbrennung sichergestellt. Das Verbrennungsrohr wird dabei trotz der hohen Temperatur des eigentlichen Verbrennungsvorganges weitgehend geschont. Wegen

der erwähnten Eigenschaften ist auch die Regeneration des Katalysators überaus schnell. Daneben ist dieser Katalysator bei der angeführten Arbeitstemperatur vollständig halogen- und schwefelfest und seine Wirksamkeit läßt mit der Zeit nicht nach, so daß er meistens das Verbrennungsrohr überlebt.

Die ungewöhnlich schnelle Verbrennung macht die Anwendung einer automatischen Apparatur überflüssig. Trotzdem glauben wir, daß es nützlich ist, eine solche Apparatur — wenn auch in einer abgeänderten Form — zu verwenden, weil dadurch die Haltbarkeit der Verbrennungsrohre erhöht wird.

Die kurze Katalysatorschicht und der kleine tote Raum erlauben, die Spülzeit sehr abzukürzen, gewöhnlich genügen 5 bis 7 Minuten. Zur Durchführung der ganzen Analyse braucht man also bloß 120 ml Sauerstoff.

Die Absorption

Zur Beseitigung der Halogene und Schwefeloxyde ist auf rund 500° geheizte Silberwolle besonders geeignet. Bei dieser Temperatur findet noch keine wesentliche Korrosion des Verbrennungsrohres statt, aber die Diffusion der Silberionen durch die Sulfatschicht verläuft schon genügend rasch. Wie wir in einer unserer früheren Arbeiten[21] gezeigt haben, ist eben diese rasche Diffusion die Grundbedingung für die Bindung der Schwefeloxyde an der Silberoberfläche. Eine ebenso schnelle Silberdiffusion wurde bei der Anlaufreaktion von Jod an der Silberoberfläche beobachtet[22]. Wegen der höheren Temperatur genügt eine 3 cm lange Silberwolleschicht für Analysen halogen- und schwefelhaltiger Substanzen vollständig, wie wir uns überzeugt haben; sie ist also kürzer als früher von uns angegeben wurde. Offensichtlich werden die Spuren von Halogenen und Schwefeloxyden, die nicht zurückgehalten werden, quantitativ durch Mangandioxyd adsorbiert, wie *Ingram*[23] berichtet. Die Silberwolle ist ihrer größeren Aufnahmefähigkeit wegen dem Silber auf Bimsstein vorzuziehen.

Zur Absorption von Wasser wird Magnesiumperchlorat in dem oben beschriebenen Röhrchen verwendet. Dessen Gewichtsbeständigkeit wird durch Verschließen der Kapillaröffnungen mit Hilfe von Kupferdraht[24] verbessert. Der größere Durchmesser der Kapillarverengung macht infolge des erniedrigten Strömungswiderstandes der Anlage die Benutzung einer Mariotteschen Flasche überflüssig. Durch das Erwärmen des Wasserabsorptionsröhrchens werden die meisten der mit der äußeren Absorption der Stickstoffoxyde verbundenen Schwierigkeiten beseitigt. Nur die Analysenresultate der Polynitroverbindungen sind durchschnittlich um 0,12% zu hoch.

Zur Absorption der Stickstoffoxyde haben wir früher Mangandioxyd auf Silicagel[25] verwendet[16]. Für diese Untersuchungen haben wir das

granulierte Mangandioxyd[10] benutzt. Beide Präparate sind ebenbürtig, das Präparat nach *Belcher*[10] hat allerdings größere Absorptionskapazität (bei unserer Ausführung 70 Analysen stickstoffhaltiger Substanzen). Die von uns beobachtete Abnahme der Aktivität beider Präparate während der Aufbewahrung wurde auch von *Körbl*[26] berichtet.

Zur Kohlendioxydabsorption diente Natronasbest. Ein über die Austrittskapillare des Absorptionsröhrchens gezogenes, 5 cm langes Gummischlauchstück verhindert die Rückdiffusion der Luftfeuchtigkeit.

Blindversuche

Wir haben 29 Blindversuche unter strenger Einhaltung der Bedingungen für eine wirkliche Analyse durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Gewichte der Absorptionsgefäße bei der Handhabung während des ganzen Analysenganges festzustellen. Die gewogenen Gefäße wurden an die Apparatur geschlossen und das Wasserabsorptionsgefäß wurde erwärmt. Die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit wurde auf 12 ml/min eingestellt, in das geheizte Verbrennungsrohr wurde ein Platinschiffchen eingeschoben und geglüht. Nach 10 Minuten wurden die Röhrchen von der Apparatur abgenommen, in der oben beschriebenen Weise behandelt und ausgewogen.

Auch in diesem Falle ist ein sogar verstärkter Gewichtstrend der Röhrchen klar bemerkbar, wie sich aus der Bearbeitung der Ergebnisse von Blindversuchen nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt:

1. für das C-Röhrchen:

$$y = -13{,}85 + x \cdot 10{,}26$$
$$s_y = \pm 24{,}3\,\mu g,\ s_a = \pm 9{,}27\,\mu g,\ s_b = \pm 0{,}54\,\mu g;$$

2. für das H-Röhrchen:

$$y = -54{,}40 + x \cdot 14{,}60$$
$$s_y = \pm 28{,}1\,\mu g,\ s_a = \pm 10{,}7\,\mu g,\ s_b = \pm 0{,}62\,\mu g.$$

Die Abweichungen der Regressionskoeffizienten von Null sind sicher nicht zufälliger Art, weil die t-Teste für das C-Röhrchen $t = 19{,}01$ und für das H-Röhrchen $t = 23{,}44$ ergeben, während der höchste zulässige Wert von t für 99% Sicherheit in diesem Falle 2,78 ist. Die Abweichung des Anfangsgewichtes des C-Röhrchens hat keine Bedeutung ($t = 1{,}494$), während diese Abweichung bei dem H-Röhrchen leicht verdächtig ist ($t = 1{,}938$ zwischen den Werten für 90% und 95% Sicherheit).

Analysen

Um das beschriebene Verfahren gründlich überprüfen zu können, haben wir die Testsubstanzen zweckentsprechend gewählt, um darunter Substanzen mit hohem Gehalt an Halogen, Schwefel und Nitrogruppen,

weiters Substanzen mit niedrigem und hohem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff und sowohl schwer verbrennbare Substanzen wie Cholesterylbenzoat (angulares Methyl) als auch leicht sublimierende Substanzen wie Naphthalin vertreten zu haben. Alle Substanzen hatten den Reinheitsgrad „pro analysi" und deren Schmelzpunkte waren in guter Übereinstimmung mit besten Literaturangaben. Wir haben diese Sub-

Tabelle 1. Übersicht der Analysenresultate

Substanz	Berechnet % C % H	Gefunden % C % H
Triphenylbenzotristriazol ..	67,12 3,55	67,26; 66,96; 67,01; 66,84; 66,82 3,76; 3,53; 3,59; 3,55; 3,84
Benzylthiuroniumchlorid ..	47,40 5,47	47,45; 47,38; 47,15; 47,16; 47,53 5,59; 5,38; 5,62; 5,75; 5,64
Cholesterylbenzoat	83,21 10,27	83,15; 83,39; 82,87; 83,16; 83,19 10,39; 10,13; 10,12; 10,51; 10,27
Hexachlorcyklohexan.....	24,78 2,08	24,97; 24,69; 24,88; 24,74; 25,08 2,10; 2,14; 2,29; 2,28; 2,12
Dibenzylsulfilimin.....	65,76 5,53	65,55; 65,65; 65,65; 65,48; 65,44 5,58; 5,52; 5,64; 5,60; 5,70
Piperidinpikrat	42,04 4,49	42,15; 42,30; 42,03; 42,20; 42,13 4,85; 4,71; 4,68; 4,73; 4,70
Anthrachinon	80,76 3,87	80,47; 80,84; 80,77; 80,82; 80,50 3,79; 3,94; 4,03; 3,85; 3,96
Anthrachinonsulfonsaures Kalium	51,52 2,16	51,94; 51,81; 51,46; 51,25; 51,28 2,41; 2,37; 2,17; 2,41; 2,21
Naphthalin.....	93,71 6,29	93,40; 93,84; 93,60; 93,46; 93,39 6,41; 6,39; 6,40; 6,44; 6,48
Benzoesäure	68,85 4,95	69,02; 68,76; 68,72; 69,14; 68,78 5,11; 5,38; 5,05; 5,11; 4,98

stanzen schon früher[16] zur Überprüfung der Apparatur für Mikroelementaranalysen verwendet und, soweit sie auch andere Elemente als C, H und O enthielten, wurden diese durch Standardmethoden bestimmt. Vor der Analyse wurden diese Substanzen im Vakuum über Phosphorpentoxyd, wenn möglich unter erhöhter Temperatur, getrocknet.

Die Testsubstanzen wurden nicht in einer Reihenfolge, wie es in einer früheren Arbeit geschehen war[16], analysiert, sondern unter serienmäßig zur Analyse anfallende Substanzen eingereiht, damit die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens klar zu Tage träte.

Die oben beschriebene Apparatur wurde mit einem Gasbrenner geheizt und auch zur Verbrennung wurde ein Gasbrenner benutzt. Die Röhrchen wurden mit Ausnahme des Anschlusses des H-Röhrchens durch Gummischläuche mit dem Verbrennungsrohr verbunden. Das Mangandioxydröhrchen wurde auch bei stickstofffreien Stoffen angeschlossen. Während der ganzen Serie von Analysen wurde eine und dieselbe Füllung des Verbrennungsrohres und des H-Röhrchens benutzt, nur Natronasbest und Mangandioxyd wurden erneuert.

Die erhaltenen Analysenresultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Ergebnisse der statistischen Bewertung dieser Resultate

Tabelle 2. Statistische Bewertung der Analysenresultate der Tabelle 1 mit Hilfe der linearen Regression
x = theoretischer Gehalt; y = gefundener Gehalt

C-Bestimmung

$y = 0{,}16 + x \cdot 0{,}9967$

$s_y = \pm 1{,}87 \cdot 10^{-1}$ $\quad s_a = \pm 8{,}66 \cdot 10^{-2}$ $\quad s_b = \pm 1{,}32 \cdot 10^{-3}$

$t_a = 1{,}835$ $\quad t_b = 2{,}493$

Wahrscheinliche Streuung für 95% Sicherheit $\pm$ 0,37%;
für 99% Sicherheit $\pm$ 0,49%.

H-Bestimmung

$y = 0{,}17 + x \cdot 0{,}9885$

$s_y = \pm 1{,}19 \cdot 10^{-1}$ $\quad s_a = \pm 4{,}01 \cdot 10^{-2}$ $\quad s_b = \pm 7{,}50 \cdot 10^{-3}$

$t_a = 4{,}337$ $\quad t_b = 15{,}32$

Wahrscheinliche Streuung für 95% Sicherheit $\pm$ 0,24%;
für 99% Sicherheit $\pm$ 0,31%.

Maximal zulässige t-Werte: für 95% Sicherheit 2,02;
für 99% Sicherheit 2,60.

sind in der Tabelle 2 angeführt. Die Werte der Regressionskoeffizienten weisen auf eine Abhängigkeit der Analysenresultate von dem C- und H-Gehalt der Substanzen hin. Es hat uns daher interessiert, ob diese Abhängigkeit durch verschiedene Auswaagen der Verbrennungsprodukte oder durch die Beschaffenheit der einzelnen Substanzen verursacht wird. Aus diesem Grunde haben wir 25 Analysen des Cholesterylbenzoats in einem Einwaagenbereich von 2,264 bis 4,368 mg durchgeführt. Die Übersicht dieser Analysenresultate wird in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Bei der Bearbeitung der Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate haben wir die Einwaage als unabhängige Veränderliche gewählt.

Die erhaltenen Beziehungen lauten:

1. für den C-Gehalt:

$$y = 82{,}68 + x \cdot 0{,}1270$$

$$s_y = \pm 0{,}18\%, \quad s_a = \pm 0{,}24\%, \quad s_b = \pm 0{,}07\%/\text{mg};$$

2. für den H-Gehalt:

$$y = 10{,}59 - x \cdot 0{,}0597$$

$$s_y = \pm 0{,}17\%,\ s_a = \pm 0{,}24\%,\ s_b = \pm 0{,}06\%/\text{mg}.$$

Tabelle 3. Analysenresultate von Cholesterylbenzoat bei verschiedenen Einwaagen

Einwaage mg	Analysenresultate		Abweichungen von der Regressionsgeraden	
	% C	% H	% C	% H
2,244	82,79	10,35	— 0,17	— 0,10
2,802	83,19	10,43	+ 0,16	+ 0,01
2,861	83,12	10,30	+ 0,08	— 0,12
3,187	83,33	10,59	+ 0,25	+ 0,19
3,362	83,39	10,13	+ 0,29	— 0,26
3,366	83,22	10,85	+ 0,12	+ 0,45
3,390	82,87	10,50	— 0,24	+ 0,12
3,394	82,87	10,12	— 0,24	— 0,27
3,440	83,14	10,48	+ 0,03	+ 0,10
3,598	83,01	10,38	— 0,12	+ 0,01
3,648	83,19	10,27	+ 0,05	— 0,10
3,658	83,06	10,52	— 0,08	+ 0,15
3,694	83,09	10,33	+ 0,06	— 0,04
3,738	83,16	10,51	+ 0,01	+ 0,15
3,809	83,20	10,35	+ 0,04	— 0,01
3,876	83,37	10,42	+ 0,20	+ 0,06
3,891	82,81	10,32	— 0,36	— 0,04
3,905	83,14	10,15	— 0,03	— 0,21
4,024	83,15	10,39	— 0,04	+ 0,04
4,121	83,24	10,25	+ 0,04	— 0,09
4,160	82,92	10,29	— 0,28	— 0,05
4,333	83,62	10,58	+ 0,39	+ 0,25
4,343	83,16	10,21	— 0,07	— 0,12
4,355	83,26	10,20	+ 0,03	— 0,13
4,368	83,24	10,31	+ 0,01	— 0,02
		Mittelwert		
3,663	83,14	10,37		
		Berechnet		
	83,21	10,27		
		Abweichung		
	— 0,07	+ 0,10		

Die Unterschiede aller Konstanten dieser Gleichungen von ihren entsprechenden theoretischen Werten sind als zufällig zu betrachten, mit Ausnahme der Konstante a bei dem C-Gehalt, wo die Abweichung leicht verdächtig ausfällt. Die Realität dieser Abweichung ist aber keineswegs zwingend.

Gesamtbewertung des Verfahrens und der Methodik der C-H-Mikro-Bestimmung

Aus den Übersichten der Analysenresultate in den Tabellen 1 und 3 geht klar hervor, daß das beschriebene Verfahren auch bei einer bedeutenden Verkürzung der Verbrennungs- und Spülzeit hinreichend verläßlich und genau erscheint. Unter den 50 Analysenresultaten gibt es keinen einzigen Wert, der sich außerhalb des zulässigen Fehlerbereiches befände. Dieser Fehlerbereich ist zwar bei der C-Bestimmung etwas

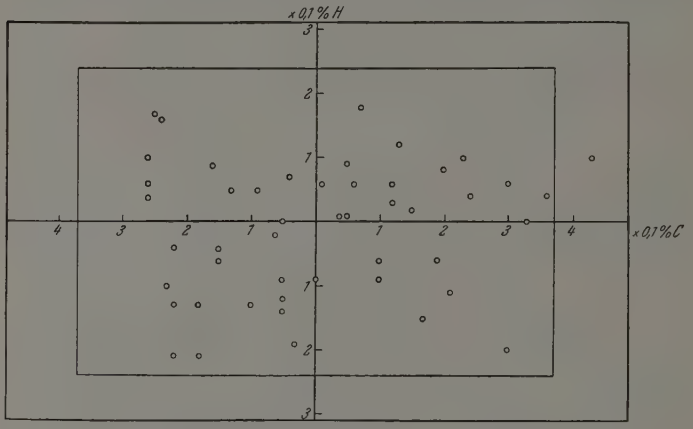


Abb. 5. Abweichungen der Analysenresultate von der Regressionsgeraden

breiter als die gewöhnlich angegebenen Usancegrenzen $\pm 0{,}3\%$, die allerdings als zu eng anzusehen sind, worauf schon früher hingewiesen wurde[27]. In der graphischen Darstellung (Abb. 5) der Abweichungen der Analysenresultate von der Regressionsgeraden sieht man aber, daß nur ein H-Wert und drei C-Werte jenseits der Grenzen $\pm 0{,}3\%$ liegen, die vielleicht meistens gestrichen würden. Was die Genauigkeit und Verläßlichkeit betrifft, kommt dieses Schnellverfahren mit Co_3O_4 als Verbrennungskatalysator den anderen bisher veröffentlichten Methoden gleich. Es hat dagegen einen großen Vorteil in seiner Universalität und Unempfindlichkeit gegen kleine Veränderungen der Arbeitsbedingungen, wie oben ausführlich auseinandergesetzt wurde. Diese Eigenschaften machen es besonders sicher im Serienbetrieb. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist seine minimale Zeitbeanspruchung, denn die ganze Analysendauer beträgt mit einer bedienenden Person 30 Minuten. Bei zweckmäßiger Arbeitseinteilung kann man alle 12 Minuten je eine Analyse zu Ende bringen.

Die Verarbeitung der Analysenresultate durch die Methode der linearen Regression zeigt, daß auch diesem Verfahren wahrscheinlich systematische Fehler anhaften, und zwar sowohl konstante als auch dem Gehalte des zu bestimmenden Elementes proportionale. Aus der Übersicht der t-Teste der Konstanten der Regressionsgeraden (Tabelle 2) sieht man, daß dieser Schluß bei der H-Bestimmung mit 99% statistischer Sicherheit gilt. Bei der C-Bestimmung ist die Sachlage wenig übersichtlich, weil die Abweichung der Konstante a ganz zufällig erscheint, während der Regressionskoeffizient nur verdächtig ist. Die Eindeutigkeit der statistischen Schlüsse wird allerdings durch die im Vergleich zu der absoluten Größe der erwähnten Einflüsse breite Streuung der Resultate vermindert. Infolgedessen versuchten wir, die Herkunft der verzerrenden Faktoren auf eine andere Art durch Erforschung der einzelnen Analysenabschnitte zu ermitteln.

Die Abweichungen der Ein- und Auswaagen machen sich auf verschiedene Weise bemerkbar. Durch Differenzieren der Formel für die Ermittlung des Prozentgehaltes eines Elementes nach der Einwaage bzw. Auswaage erhielten wir folgende Gleichungen:

$$(d\%)_A = \frac{100 \cdot A \cdot f}{E^2}\, dE,$$

bzw.

$$(d\%) = \frac{100 \cdot f}{E}\, dA,$$

worin A die Auswaage von CO_2 bzw. H_2O, E die Einwaage, f den Umrechnungsfaktor C/CO_2 bzw. $2\,H/H_2O$ bedeuten.

Man kann leicht einsehen, daß eine Abweichung der Einwaage einen systematischen, konzentrationsabhängigen Fehler der Resultate verursacht, freilich unter Voraussetzung durchaus gleicher Einwaagen. Eine zahlenmäßige Abschätzung der erwarteten Schwankung dieses Fehlers wird in der Tabelle 4 gegeben. Eine Abweichung der Auswaage

Tabelle 4

Abweichungen der Resultate einzelner Analysen in Prozenten, die durch maximale Einwaageabweichungen ($\pm$ 4,7 μg) für 99% Sicherheit verursacht würden

	mg Einwaage		
% C	2	3	4
24	$\pm$ 0,06	$\pm$ 0,04	$\pm$ 0,03
62	$\pm$ 0,15	$\pm$ 0,10	$\pm$ 0,07
93	$\pm$ 0,22	$\pm$ 0,15	$\pm$ 0,11
% H			
2	$\pm$ 0,005	$\pm$ 0,003	$\pm$ 0,002
5	$\pm$ 0,01	$\pm$ 0,008	$\pm$ 0,006
10	$\pm$ 0,024	$\pm$ 0,016	$\pm$ 0,012

verursacht dagegen einen systematischen, konstanten Fehler der Resultate, natürlich wieder unter Voraussetzung konstanter Einwaagen. Wir haben die Tabelle 5 zusammengestellt, um eine Vorstellung über die möglichen Zahlenwerte dieses Einflusses zu gewinnen. Durch die in den Tabellen 4 und 5 angeführten Werte wird die Tatsache plausibel gemacht, daß die Streuung der Einwaagen oder der Auswaagen bei den Blindversuchen allein schon eine so große Streuung der Analysenresultate verursachen könnte, daß sich einige Werte sogar außerhalb des gefundenen Streubereiches befänden. Das gälte besonders für den Fall der Einwaagen unter 3 mg, wenn nicht eine weitgehende Kompensation der einzelnen Einflüsse stattfände.

Tabelle 5

Abweichungen der Resultate einzelner Analysen in Prozenten, die durch maximale Blindwertabweichungen (± 67,6 μg für die C-Bestimmung und 78,03 μg für die H-Bestimmung) für 99% Sicherheit verursacht würden

	mg Einwaage		
	2	3	4
C-Bestimmung ...	± 0,92	± 0,61	± 0,46
H-Bestimmung ...	± 0,46	± 0,31	± 0,23

Die niedrigen Werte der Korrelationskoeffizienten $r = 0{,}1113$ bzw. $r = 0{,}2008$ für gleichzeitiges Vorkommen der positiven oder negativen Abweichungen der C- und H-Werte von den Regressionsgeraden, die aus der Hauptserie (Tabelle 1) bzw. Cholesterylbenzoatserie (Tabelle 3) berechnet wurden und praktisch als zufällig zu betrachten sind ($t = 0{,}768$ während maximaler Wert für 95% Sicherheit $t = 2{,}06$ zulässig ist), zeigen, daß der Einfluß der Einwaagestreuung durch die Auswaagestreuung fast vollständig verdeckt wird.

Bei der Analyse der Streuungen einzelner Arbeitsvorgänge durch F-Teste kam eine andere Tatsache zur Geltung. Der Unterschied der Streuungen, die beim Wägen allein und beim Wägen nach dem Abwischen der Röhrchen festgestellt wurden, ist sicher reell, weil die entsprechenden F-Teste für C-Röhrchen $F = 26{,}69$ und für H-Röhrchen $F = 53{,}85$ den maximal zulässigen F-Wert für 99,9% Sicherheit weit übertreffen. Durch das Abwischen wird also ein selbständiger Fehler eingeführt. Die systematische Gewichtsabnahme des C-Röhrchens kann eher durch Veränderungen der atmosphärischen Bedingungen während des Wägens, als durch Undichtheit des Schliffes gedeutet werden. Dadurch wird aber die Realität der bei parallelem Wägen bestimmten Gewichtszunahme des H-Röhrchens sichergestellt, die durch die eingedrungene Luftfeuchtigkeit verursacht werden kann. Ihre Menge muß ganz bedeutend sein, weil das Verdrängen von Sauerstoff durch Luft eine Gewichtsabnahme zur

Folge haben müßte. Die erschwerte Reproduzierbarkeit des Schließens des offenen Röhrchens mit Kupferdraht wird durch eine vergrößerte Streuung bestätigt.

Auch die Echtheit des Unterschiedes von Streuungen beim Wägen nach dem Abwischen bzw. nach dem Blindversuch ist auf 99% sichergestellt ($F = 4{,}302$ für H; $F = 6{,}512$ für C). Der Unterschied der beiden Regressionskoeffizienten, die in diesem Falle den Trend der Röhrchengewichte ausdrücken, ist der großen Werte der t-Teste wegen (C: $t = 25{,}2$; H: $t = 15{,}3$) sicher kein Zufall. Beide Unterschiede beweisen also, daß bei der Verbrennung und Spülung eine neue Fehlerquelle auftritt.

Tabelle 6

Relative Standardabweichungen der Meßwerte einzelner Analysenabschnitte bei einer durchschnittlichen Einwaage von 3,934 mg

	Wägen	Auswaage	Resultat der Analyse	
			berechnet	gefunden
C-Bestimmung	$\pm 4{,}66 \cdot 10^{-4}$	$\pm 7{,}36 \cdot 10^{-4}$	$\pm 9{,}88 \cdot 10^{-4}$	$\pm 3{,}13 \cdot 10^{-3}$
H-Bestimmung	$\pm 4{,}66 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2{,}06 \cdot 10^{-3}$	$\pm 6{,}92 \cdot 10^{-2}$

Um die Streuung der Blindversuche und Analysenresultate vergleichen zu können, müssen wir zuerst die absoluten Werte in relative umrechnen, weil sich der Prozentgehalt aus der Division der Auswaage des Elementes durch die Einwaage ergibt. In diesem Falle gleicht die relative Gesamtvarianz nach dem *Gauß*schen Fehlerfortpflanzungsgesetz der Summe der relativen Varianzen der Einwaage der Substanz und der Auswaage des zu bestimmenden Elementes. Die errechneten Werte sind in der Tabelle 6 mit den relativen Streuungen der Analysenresultate zusammengestellt. Der Unterschied der gefundenen und errechneten Streuungen ist sicher reell, weil die F-Teste $F = 10{,}03$ für C und $F = 1054$ für H sind. Der ungewöhnlich große F-Wert für die H-Bestimmung weist auf das Vorhandensein einer neuen, sehr bedeutenden Fehlerquelle hin, die erst beim Durchgang der Verbrennungsgase durch die Röhrchen während der Durchführung einer wirklichen Analyse erscheint. Diese Schlußfolgerung wird durch folgende Erwägung unterstützt: Wenn der systematische Fehler ausschließlich von der durchschnittlichen Gewichtszunahme des Röhrchens bei dem Blindversuch (14,6 μg) abhänge, würde er bei der durchschnittlichen Einwaage von 3,934 mg nur + 0,05% betragen. Der Unterschied dieses Wertes und der gefundenen Konstante a ist mit 99% Sicherheit gewährleistet, wodurch die obige Schlußfolgerung bestätigt wird.

Bei der C-Bestimmung sieht der Sachverhalt etwas anders aus. Der F-Wert ist zwar gesichert, aber der systematische Fehler kann schon

durch die Gewichtszunahme des Röhrchens bei dem Blindversuch allein verursacht werden. Der Unterschied des vom Blindversuch unter Voraussetzung einer durchschnittlichen Einwaage von 3,934 mg errechneten Wertes (+ 0,07%) und der gefundenen Konstante a kann nämlich ganz zufällig sein ($t = 1{,}04$). Einen aufschlußreicheren Bescheid über den wirklichen Sachverhalt bei der C-Bestimmung kann man aus den Resultaten der Cholesterylbenzoatanalysen bekommen. Man kann aus der Tabelle 3 ersehen, daß der Mittelwert der gefundenen C-Gehalte um 0,07% niedriger ist als die Theorie, während der Mittelwert der H-Gehalte um 0,10% höher liegt. Bei dieser Substanz, die nur die Elemente C, H und O enthält, kann man die gefundenen Mittelwerte mit den Blindversuchen ganz berechtigt vergleichen. Beim H-Gehalt bekommt man nach Abziehen des Blindversuches einen Überschuß von 0,05%, was bei der durchschnittlichen Einwaage 3,663 mg rund 15 μg entspricht. Beim C-Gehalt hat man nach Abziehen des Blindversuches einen Fehlbetrag von — 0,14%, was bei der durchschnittlichen Einwaage von 3,663 mg rund 19 μg entspricht. Der Gewichtsüberschuß des H-Röhrchens wird also durch den Mangel an Gewicht des C-Röhrchens vollständig ausgeglichen. Der Unterschied von 4 μg hat keine Bedeutung mehr, weil er schon unter die Streuung des C-Mittelwertes ($\pm$ 4,8 μg) fällt. Diese zufriedenstellende Übereinstimmung des negativen und positiven Fehlers läßt uns die Vermutung aussprechen, daß Anhydrone Spuren von Kohlensäure zurückhält. Die Entscheidung der Frage, ob dies mit der Beschaffenheit des Anhydrones zusammenhängt oder durch zu kurze Spülung verursacht wird, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Auch die oben erwähnte Bedeutungslosigkeit der Abweichungen aller Konstanten der Regressionsgeraden, die die Abhängigkeit der Analysenresultate von dem Einwaagensatze ausdrücken sollten, läßt darauf schließen, daß es keinen wahren Zusammenhang zwischen diesen Größen gibt, sondern daß der scheinbare kleine Trend durch den immer stärker in den Vordergrund tretenden Einfluß der beschriebenen konstanten Fehler bei kleiner werdenden Einwaagen zustande kommt. Nach dieser Erkenntnis ist es naheliegend, auch die scheinbare Konzentrationsabhängigkeit der Analysenresultate der Hauptserie den Schwankungen der systematischen Fehler je nach der Art der analysierten Substanzen zuzuschreiben, was besonders von der H-Bestimmung gilt. Daß sich die Eigentümlichkeit einzelner Substanzen sogar trotz der nivellierenden Wirkung der Regressionsgeraden durchsetzen kann, wird mit zwei Beispielen belegt werden. Bei dem Vergleiche der Streuung der C-Resultate von anthrachinonsulfosaurem Kalium mit der durchschnittlichen Streuung der übrigen Substanzen mittels F-Testes ergibt sich $F = 3{,}464$. Dieser Wert, der zwischen die F-Werte für 95% und 99% Sicherheit fällt, ist statistisch stark verdächtig. Ebenso verdächtig ist der Unterschied

zwischen dem gefundenen und dem aus der Regressionsgeraden errechneten Mittelwert ($t = 2{,}158$) der H-Bestimmung von Piperidinpikrat. Die Streuung dieser Werte bleibt dagegen normal.

Schlußbemerkungen

Die durchgeführten Versuche und deren statistische Bewertung haben einige wichtige Auskünfte teilweise allgemeiner Bedeutung geboten. Erstens wurde bewiesen, daß die Mikroelementaranalyse durch die Einführung des Kobaltoxydes als eines neuen Verbrennungskatalysators an ihrer Universalität und Geschwindigkeit viel gewonnen und ihre Schwierigkeit fast vollständig verloren hat. Wir haben uns davon überzeugt, daß auch eine nicht eingeübte Laboratoriumskraft einwandfreie Verbrennungen durchführen kann. Dadurch wurde der Weg zu einer vollständigen und vereinfachten Automatisierung der Schnellverbrennung eröffnet.

Ferner wurden die Unterlagen für schnelles und rationelles Einüben neuer Kräfte in die mikroanalytische Methodik geschaffen, indem die notwendige und erreichbare Genauigkeit der einzelnen Analysenabschnitte bestimmt wurde.

Durch die Umkehrung der Gleichungen der Regressionsgeraden erhaltene Beziehungen haben die Berechnung der notwendigen Korrektionen ermöglicht, die anzuwenden sind, so lange die systematischen Fehler des Verfahrens nicht größtenteils beseitigt sind.

Von allgemeiner Bedeutung ist die Feststellung, daß die Reproduzierbarkeit des Röhrchengewichtes sowohl beim Abwischen als auch bei den Blindversuchen noch viel zu wünschen übrig läßt und daß ein einheitliches Verfahren für alle Typen von Substanzen vielleicht nicht das vorteilhafteste ist.

Diesbezügliche Versuche, durch die wir auch die Ursache der bei der Durchführung von Blindversuchen und wahren Bestimmungen immer ansteigende Streuung der gemessenen Werte zu entdecken und dadurch die Genauigkeit des Verfahrens zu steigern beabsichtigen, sollen unter Verwendung einer speziellen Apparatur veranstaltet werden, welche die strenge Konstanthaltung aller Betriebsbedingungen gestatten wird.

Zusammenfassung

Es wurde ein Mikroverfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff unter Verwendung von Co_3O_4 ausgearbeitet. Dieses Oxyd ist allen bisher gebrauchten Verbrennungskatalysatoren überlegen. Das Verfahren zeichnet sich durch seine erwiesene Universalität, Einfachheit, Betriebsverläßlichkeit und Schnelligkeit aus. Die Dauer einer Analyse beträgt mit einer bedienenden Person 30 Minuten, bei zweckmäßiger

Arbeitseinteilung kann mit einer Apparatur alle 12 Minuten je eine Analyse vollendet werden.

Die durch statistische Bewertung der 75 Analysenresultate bestimmte Genauigkeit kommt anderen bisher veröffentlichten Methoden gleich. Durch Anwendung der Korrelationstheorie zur Erforschung einzelner Abschnitte des Analysenganges wurden wertvolle Erkenntnisse allgemeiner Bedeutung gewonnen, welche die Entdeckung der systematischen Fehler und die Schaffung der Voraussetzungen zur weiteren Entwicklung der Methodik der Mikroelementaranalyse ermöglicht haben.

Summary

A micro procedure was developed for determining carbon and hydrogen with use of Co_3O_4. This oxide is superior to all combustion catalysts previously used. The procedure is characterized by its demonstrated universality, simplicity, operating reliability, and speed. An analysis requires 30 minutes under supervision, but with proper division of labor, one analysis can be completed each 12 minutes per set-up.

The accuracy, calculated statistically from 75 analyses, is equal to that of other methods. By applying the correlation theory to studies of the individual steps of the analytical procedure, valuable information was obtained, which made possible the discovery of systematic errors and laid the groundwork for the further development of the methodology of micro ultimate analysis.

Résumé

Mise au point d'une méthode de microdosage du carbone et de l'hydrogène avec emploi de Co_3O_4. Cet oxyde est supérieur à tous les catalyseurs d'oxydation employés à ce jour. Il est apparu que cette méthode était universelle, simple, sûre et rapide. La durée d'une analyse est de 30 minutes pour un manipulateur isolé; toutefois, par une répartition du travail appropriée, il est possible de produire une analyse toutes les 12 minutes avec un seul appareil.

La précision déterminée par traitement statistique de 75 résultats d'analyse est égale à celles des autres méthodes jusqu'à présent publiées.

L'emploi de la théorie des corrélations pour l'étude de quelques points particuliers du processus analytique a permis d'obtenir des résultats précieux de portée générale qui ont permis de mettre en évidence les erreurs systématiques et d'émettre des hypothèses permettant un développement ultérieur de la méthode.

Literatur

[1] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, neubearbeitet von *H. Roth*, 6. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1947.

[2] 8. Mitteilungsblatt der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie, August 1953.

[3] *G. Kainz*, Österr. Chem.-Ztg. **57**, 216 (1956).

[4] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1456.

[5] *J. Lindner*, Mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin: Verlag Chemie. 1935.

[6] *M. Boetius*, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Methode von Fritz Pregl. Berlin: Verlag Chemie. 1935.
[7] *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 88.
[8] *G. Kainz*, *A. Resch* und *F. Schöller*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 850.
[9] *J. B. Niederl* und *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis. New York: Wiley. 1946.
[10] *J. Körbl* und *K. Blabolil*, Chem. Listy **49**, 1664 (1955).
[11] *R. Belcher* und *G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **4**, 118 (1950).
[12] *M. O. Korshun*, Shurnal Analititscheskoi Chimii **7**, 96 (1952).
[13] *M. Večeřa* und *L. Synek*, Chem. Listy **49**, 1891 (1955).
[14] *W. Kirsten*, Mikrochem. **35**, 217 (1950).
[15] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1951).
[16] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy, im Druck.
[17] *V. Šatava* und *J. Körbl*, Chem. Listy **51**, 27 (1957).
[18] *W. Hückel*, Anorganische Strukturchemie. Stuttgart: F. Enke. 1948.
[19] *C. Wagner* und *E. Koch*, Z. physik. Chem. B **32**, 439 (1936).
[20] *J. A. Hedvall*, Z. anorg. Chem. **98**, 64 (1916).
[21] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy **50**, 1941 (1956).
[22] *W. Jost* und *K. Weis*, Z. physik. Chem. **2**, 112 (1954).
[23] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 71.
[24] *G. Kainz*, Privatmitteilung.
[25] *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1705.
[26] *J. Körbl*, Privatmitteilung.
[27] *H. A. Liebhafsky*, *H. G. Pfeiffer* und *E. W. Balis*, Analyt. Chemistry **23**, 1531 (1951).
[28] *J. A. Kuck* und *Patricia L. Altieri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1550.
[29] *H. Gebelein*, Zahl und Wirklichkeit. Leipzig: Quelle & Meyer. 1943.
[30] *G. U. Yule* und *M. G. Kendall*, An Introduction to the Theory of Statistics, 14. Ed. London: 1950.

Mikroanalytisches Laboratorium, VÚOS, Pardubice-Rybitví, ČSR

Mikrobestimmung von Schwefel

XIV. Mitteilung über die quantitative organische Analyse

Von

M. Večeřa und D. Šnobl

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1957)

Neben *Pregl*s klassischer Methode[1] dient zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen in letzter Zeit auch der Aufschluß mit Alkalimetall[2] und die Überführung in Silbersulfat (Übersicht s. *Schöniger*[3]).

Die zuletzt genannte und von einer Reihe von Autoren benützte Methode[4–11] unterscheidet sich in ihren Modifikationen hauptsächlich in der Bestimmungsweise des entstandenen Silbersulfats.

In unserem Laboratorium wird nach dieser Methode seit 5 Jahren gearbeitet[12–14]. Im Laufe dieser Zeit haben wir einzelne Stufen des Arbeitsganges vervollkommnet, den Reaktionsmechanismus der Schwefeloxyde mit Silber studiert[15] und versucht, eine einfache, genaue, schnelle, verläßliche und allgemein anwendbare Arbeitsvorschrift auszuarbeiten.

Prinzip der Methode

Die Methode beruht prinzipiell auf der Verbrennung der Substanz in einem mit porösen Quarzeinlagen[16] versehenen Quarzrohr bei einer Temperatur von zirka 700° im Sauerstoffstrom, der Umsetzung der Schwefeloxyde mit Silberwolle in einer abnehmbaren Absorptionsvorlage, die auf eine Temperatur von 450° geheizt wird, der Extraktion des Silbersulfats mit Wasser und einer maßanalytischen Silberionenbestimmung mit potentiometrischer oder visueller Indikation.

Apparatur

Das Schema der Apparatur ist aus der Abb. 1 ersichtlich. Das Quarzrohr zur Verbrennung der Substanz ist das gleiche, wie es für die Halogen-

bestimmung[17] angewendet wird. Die Absorptionsvorlage ist mit einer mindestens 70 mm langen Schicht von Silberwolle gefüllt. Geheizt wird entweder mit Gasöfen oder mit elektrischen Öfen. Man kann auch eine automatische elektrische Apparatur[17] benützen.

Verbrennung

Ursprünglich[12] haben wir bei der Verbrennung einen Platinkontakt verwendet, der ungefähr auf 700° geheizt wurde. Organische Substanzen sind am Platinkontakt sehr vorsichtig und nur im langsamen Sauerstoffstrom zu verbrennen, sonst ist die Verbrennung unvollkommen. In diesem Falle ist die Automatisierung des Verbrennungsvorganges fragwürdig, da er laufender Beobachtung bedarf.

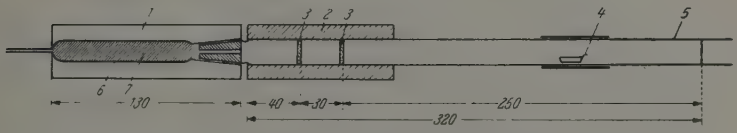


Abb. 1. Apparatur zur Schwefelbestimmung über Ag_2SO_4
1 Regulierbarer elektrischer Ofen, *2* Ofen (700—750°), *3* Quarzfritten, *4* Platinschiffchen, *5* Quarzrohr, *6* Absorptionsvorlage aus Quarz, *7* Silberwolle
Die Maße sind in Millimeter angegeben

Auf Grund der Feststellung[10], daß zu einer quantitativen Bildung von Silbersulfat der Schwefel nicht in Schwefeltrioxyd übergeführt werden muß, haben wir die Verbrennung in einem Quarzrohr mit porösen Quarzplättchen nach dem Prinzip von *Grote* und *Krekeler*[16] versucht. Die Methode hat sich sehr gut bewährt, die Zeitdauer der ganzen Bestimmung wurde verkürzt, die Verbrennung kann in einem rascheren Sauerstoffstrom erfolgen und die Automatisierung des Verbrennungsprozesses bietet keine Schwierigkeiten. Eine Temperatur von 700 bis 750° reicht für die Heizung der porösen Quarzplättchen völlig hin; in unserer Praxis haben wir keine Art von Substanzen gefunden, die man so nicht quantitativ verbrennen könnte.

Die Absorption der Schwefeloxyde auf Silber

Um mechanische Verluste durch Abrieb an den Wänden beim Herausziehen des Silbernetzes aus dem Quarzrohr[9] zu vermeiden, haben wir zur Absorption der Schwefeloxyde abnehmbare, mit Silberspänen gefüllte Quarzröhrchen gewählt[12]. Dadurch haben wir auch die zweite mögliche Fehlerquelle beseitigt, und zwar die Einwirkung[9] der bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe gebildeten Salpetersäure auf das Silbernetz. Die Salpetersäure kann im kühlen Abschnitt des Ver-

brennungsrohres kondensieren und muß vor der Herausnahme des Netzes sorgfältig entfernt werden, sonst kann sie Silber auflösen, was zu positiven Fehlern Anlaß gibt.

Bei der Durchführung der Analysen können folgende Faktoren Einfluß auf die quantitative Absorption der Schwefeloxyde haben: 1. die Temperatur des Silbers; 2. dessen Oberfläche; 3. die Einwaage (Menge des Schwefels); 4. die Verbrennungsgeschwindigkeit; 5. die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes. Aus der gegenseitigen Abstimmung dieser Faktoren ergibt sich die Analysendauer, die so kurz wie möglich sein soll. Zur Bewertung der angeführten Faktoren muß vorerst der Reaktionsmechanismus der Absorption der Schwefeloxyde durch das Silber auseinandergesetzt werden.

Mechanismus der Reaktion der Schwefeloxyde mit Silber

Dennstedt[4] setzte voraus, daß zuerst Schwefelsäure entstehe, die dann mit dem Silber reagiere. Diese Annahme wurde von *Stragand* und *Safford*[8] widerlegt, die festgestellt haben, daß Silbersulfat auch während der Verbrennung elementaren Schwefels im trockenen Sauerstoffstrom quantitativ entsteht. *Kirner*[5] hielt es für sehr wahrscheinlich, daß Schwefeltrioxyd mit heißem Silber unmittelbar zu Silbersulfit reagiere, das in Anwesenheit von Sauerstoff zu Silbersulfat oxydiert werde. Dagegen bewies *Koršun*[10,18], daß Silbersulfit in Abwesenheit von Silber im Sauerstoffstrom nicht zu Silbersulfat oxydiert, sondern im Gegenteil, daß das Sulfit bei hoher Temperatur (650°) unter Bildung von Schwefeldioxyd gespalten werde. Dieselbe Autorin hat auch festgestellt[10], daß auf 650 bis 800° geheiztes Silber sowohl mit Schwefeldioxyd als auch mit Schwefeltrioxyd in Gegenwart von Sauerstoff quantitativ zu Silbersulfat reagiert. Sie sprach die Annahme aus, daß metallisches Silber jedwede Oxyde des Schwefels, mit denen es in Kontakt kommt, quantitativ in Silbersulfat überführe und sich somit wie ein Katalysator verhalte. Ähnlich urteilte auch *Kuck*[11].

Der Mechanismus der Reaktion der Oxyde des Schwefels mit Silber war daher als unvollständig geklärt zu betrachten; die Wahl optimaler Bedingungen für die analytische Ausnützung dieser Reaktion war deshalb nicht möglich.

Die Bindung der Schwefeloxyde wurde aber chemisch leicht verständlich, sobald uns der Beweis gelang[19], daß an der Oberfläche des im Sauerstoffstrom erhitzten Silbers neben Sauerstoffatomen auch Oxydanionen existieren, und zwar auch bei Temperaturen über 300°, also oberhalb der Zersetzungstemperatur von Silberoxyd bei normalem Druck.

Die Bildung von Silberoxyd am Silber in Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen oberhalb 300° C wurde durch Erwärmen einer größeren

Menge Silberwolle auf 450°, Auslaugen mit Wasser, Isolierung von Ag_2O, und durch gleichzeitige Bestimmung der Basizität und des Silbergehaltes bewiesen[15]. Der Beweis wurde von uns auch durch eine Spektralanalyse ergänzt und röntgenographisch indirekt bestätigt. Die Bildung von Silberoxyd am Silber oberhalb 300° wurde unlängst auf eine andere Art bestätigt[20].

Das an der Oberfläche des Silberbleches gebildete Silberoxyd wurde nach Extraktion mit Wasser quantitativ durch p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin bestimmt. Es wurde festgestellt[15], daß sich bei den gewählten Analysenbedingungen und bei der gewählten Temperatur ungefähr ein Drittel der Silberoberfläche mit einer Silberoxydschicht überzieht. Durch die Resultate physikalischer Messungen einer Reihe von Autoren[21–27] wurde aber der Beweis erbracht, daß besonders bei höheren Temperaturen die Oberfläche des Silbers in einer Sauerstoffatmosphäre mit einer zusammenhängenden Schicht von Sauerstoffatomen bedeckt ist. Es ist daher klar, daß auf der Silberoberfläche nebeneinander sowohl chemisch adsorbierte Sauerstoffatome als auch Oxydanionen O^{2-} existieren. Da wir experimentell feststellten[19], daß die Menge der Oxydanionen temperaturabhängig ist, ist auch das Verhältnis der Mengen der Sauerstoffatome und der Oxydanionen temperaturabhängig. Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich die Bindung der Schwefeloxyde auf der Silberoberfläche einfach durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$SO_2 + O = SO_3, \qquad \text{(Ia)}$$

$$SO_2 + O^{2-} = SO_3^{2-}, \qquad \text{(Ib)}$$

$$SO_3 + O^{2-} = SO_4^{2-}, \qquad \text{(IIa)}$$

$$SO_3^{2-} + O = SO_4^{2-}. \qquad \text{(IIb)}$$

Die Oxydation des Schwefeldioxyds durch Sauerstoffatome (Gl. Ia) verläuft leicht und wird in der chemischen Industrie ausgenützt. Auch die Oxydation von Sulfiten zu Sulfaten (IIb), sowohl in Lösungen als auch im festem Zustand ist bekannt. Endlich ist auch die Additionsfähigkeit sowohl des Schwefeldioxyds als auch des Schwefeltrioxyds bekannt, die beide Lewissäuren sind (Elektronenlücke) und glatt eine so starke Base wie O^{2-} neutralisieren (Gl. Ib und IIa).

Zu den vier Grundreaktionen, die nur an der reinen Silberoberfläche verlaufen, gesellt sich im Laufe der Analyse noch ein weiterer physikalischer Vorgang. Aus der Bestimmung der Maximalkapazität des Silbernetzes, die wir ausführten[15], folgt, daß dem Verbrauch an Ag^+ mindestens eine Fläche von 4,57 m^2 entspricht, obzwar die Oberfläche des Silbers höchstens auf 6,84 dm^2 zu schätzen ist. Das Silber wurde daher mindestens bis zu einer Tiefe von 67 Molekülschichten verbraucht. Diese Tatsache

tritt noch ausgeprägter hervor, wenn wir die Minimalfläche verbrauchter Silberionen bei 95% Schwefeloxydbindung, das ist 8,80 m^2, mit der Maximalfläche des Silberdrahtnetzes, 6,84 dm^2, vergleichen. Die verbrauchten Silberionen nahmen wenigstens 129 Molekülschichten ein.

Offenkundig gehen Schwefeloxyde auch dann in Sulfat über, wenn die Silberoberfläche bereits mit einer Silbersulfatschicht bedeckt ist. Die Untersuchung[15] der Art und Weise der Silbersulfatverteilung an der Oberfläche des Netzes, aus der hervorgeht, daß bei normalem Analysenverlauf das ganze Netz mit einer zusammenhängenden Sulfatschicht bedeckt wird, schließt die Möglichkeit aus, daß die Reaktion auf der reinen Silberoberfläche verlaufen könnte und daß sich die Sulfationen durch Oberflächendiffusion auf einer Netzseite häufen und kristallisieren würden.

Der ursprünglich entwickelte Oxydationsmechanismus und die angenommene Bindung der Schwefeloxyde sind aber voll anwendbar auch für den Fall, daß die Silberoberfläche durch eine zusammenhängende Sulfatschicht blockiert ist. *Johannson* und *Lindner*[27] haben nämlich beim Studium der inneren Diffusion von Silber- und Sulfationen in Silbersulfat gefunden, daß Silberionen durch erhitztes Silbersulfat diffundieren können, während die Sulfationen unbeweglich sind. Sie konnten ferner feststellen, daß der Wert des Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur von 430° plötzlich ansteigt. Das stark defekte Gitter der an der Oberfläche des Silbers wachsenden Silbersulfatschicht bewirkt dann, daß die Durchlässigkeit des Systems für Silberionen um einige Größenordnungen höher wird als beim normalen Kristall. Diese Umstände garantieren eine überaus schnelle Diffusion der Silberionen, die die Grundlage der Methode bildet. Unsere Versuche[15], die Maximalkapazität des Silbernetzes für Schwefeloxyde und die Verteilung des Silbersulfats am Silbernetz zu bestimmen, beweisen, daß der begrenzende Faktor nicht die Diffusion der Silberionen, sondern die Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase ist.

Durch Diffusion der Silberionen in die Sulfatschicht läßt sich auch die Tatsache erklären, daß die Methode bei indirekter Schwefelbestimmung durch Titration der gelösten Silberionen um 0,1% höhere Resultate gibt[13].

Die Wahl optimaler Reaktionsbedingungen

Als Minimaltemperatur des Silbers muß 430° angenommen werden, bei welcher Temperatur der Diffusionskoeffizient der Silberionen plötzlich auf das 3,5fache ansteigt. Es scheint sehr wichtig, dies zu konstatieren, da eine genügend schnelle Silberionendiffusion eine Grundbedingung der Anwendbarkeit der Methode darstellt, wenn man eine zu starke Silberwolleschicht, verzögerte Verbrennung und dadurch verlängerte Analysendauer vermeiden will. Als obere Temperaturgrenze ist in erster Annäherung 800° zu wählen, da bei 820° die Zerfallprodukte des Silbersulfats

bereits einen Gesamtdruck[28] von 14,6 mm Hg aufweisen. Ein wichtiger Faktor für die Festsetzung der oberen Temperaturgrenze ist auch die bei Temperaturen über 500° plötzlich ansteigende Korrosionsgeschwindigkeit des Quarzes unter Einfluß des Silbers, da sich Silberoxyd mit Siliciumdioxyd zu Silikat verbindet[19]. 450° ist daher als Temperaturoptimum anzusehen.

Die maximale Schwefelmenge, die bei der Mikrobestimmung in Frage kommt, beträgt 2 mg. Diese Menge wird zuverlässig bei praktisch möglicher Variation der anderen Faktoren durch eine Silberfläche vom geometrischen Ausmaß 2,3 dm^2 abgefangen, die man mit zirka 6 g Silbernetz mit Drahtdurchmesser 0,1 mm realisieren kann. Praktisch handelt es sich um eine 70 bis 80 mm lange Schicht in einem 9 mm weiten Rohr. Die Einwaage ist durch die mikroanalytischen Usancen gegeben und an die Größe der Silberoberfläche gebunden.

Man kann eine dem Charakter der verbrannten Probe angepaßte Verbrennungsgeschwindigkeit wählen. Praktisch wird in den vorher genannten Fällen nicht die Geschwindigkeitsschwelle für die Diffusion der Silberionen in die Sulfatschicht überschritten.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes ist der heikelste Punkt der Methode. Ist sie zu groß, so können nämlich die Moleküle der Schwefeloxyde am Silbernetz vorbeistreichen, ohne es zu berühren. Die Silberwolle zu pressen oder die Schicht zu verlängern, um einen besseren Kontakt der Verbrennungsgase mit dem Silber herzustellen, geht nicht an, da Verbrennungsgase im Schliff, der das Verbrennungsrohr mit dem Ansatz verbindet, verlorengehen können. Außerdem würde das Auswaschen des Silbersulfats kompliziert und verlängert. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes über die bewährte Grenze von 10 bis 20 ml/min zu vergrößern, ist auch funktionell nicht begründet, da ein für Verbrennung und Oxydation genügender Überschuß an Sauerstoff schon bei dieser Schnelligkeit gewährleistet ist. Eine Beschleunigung des Sauerstoffstroms führt daher nicht zu einer Verkürzung der Analysendauer und ist eine überflüssige Komplikation.

Zusammenfassend können als optimale Analysebedingungen genannt werden: eine Temperatur von 450°, eine Silberoberfläche von 2,3 dm^2, eine Verbrennungszeit von 10 bis 20 Minuten bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 10 bis 20 ml/min.

Extrahieren des Silbersulfats

Das Silbersulfat wird aus dem Netz mit heißem Wasser ausgelaugt. Um einen raschen Verlauf der Extraktion zu gewährleisten, wurde die Kapillarverengung des mit Silberwolle gefüllten Absorptionsröhrchens so dimensioniert[13], daß das Wasser schnell aus dem Röhrchen abfließt. Sobald das Röhrchen mit Wasser gefüllt ist, wird sein breiteres Ende

mit einem Stöpsel verschlossen, 1 Minute stehengelassen und dann das Wasser abgelassen. Dadurch wird ein rasches Extrahieren des Silbersulfats durch 40 ml Wasser binnen 10 Minuten erreicht. Bei Gegenwart eines oberflächenaktiven Stoffes (0,005%) verläuft die Extraktion mit heißem Wasser noch schneller und 20 ml Wasser genügen.

Titrimetrische Bestimmung der Silberionen

Zur titrimetrischen Bestimmung von Silberionen steht eine Reihe guter Methoden zur Verfügung. Wir hatten Gelegenheit, die Titration mit Kaliumjodid mit potentiometrischer Indikation[12], die klassische Titration mit Kaliumrhodanid unter Benützung von Fe^{3+} als Indikator und die indirekte komplexometrische Bestimmung des Silbers[13] (Zusatz von $K_2[Ni(CN)_4]$ und Titration des Nickels mit Komplexon, Eriochromschwarz als Indikator[29]) zu überprüfen.

Als Nachteil der genauen potentiometrischen Titration gilt die komplizierte Einrichtung, die längere Ausführungsdauer und die umständlichere Berechnung. Auf Grund unserer Erfahrungen scheint uns die Titration mit Ammoniumrhodanid am vorteilhaftesten, da sie schnell und einfach ist. Bei der Titration mit Komplexon ist der scharfe Farbumschlag sehr vorteilhaft. Es kann jedoch nicht behauptet werden, daß man auf diese Weise genauere Resultate, als bei der Titration des Silbers mit Ammoniumrhodanid erhält.

Endlich haben wir versucht, die Schwefelsäure nach Konversion der Silbersulfatlösung auf Katex alkalimetrisch zu bestimmen. Da man mit Hilfe eines Mischindikators[30] den Äquivalenzpunkt scharf indizieren kann, ist die Titration sehr genau, was auch vom Endresultat gilt, da der durch Bildung von Silberoxyd auf der Silberoberfläche verursachte Fehler (es entsteht bei der Konversion aus Ag_2O—H_2O) beseitigt wird. Wir sind aber der Ansicht, daß diese Methode nicht für Serienanalysen geeignet ist, da sie im Vergleich mit direkten Titrationsmethoden länger dauert und komplizierter ist.

Analysendauer

Die Durchschnittszeit einer Bestimmung inklusive aller Vorbereitungsarbeiten beträgt für einen Analytiker 60 Minuten. Sie ist im Vergleich mit der *Zimmermann*schen Methode um 15 Minuten länger. Durch Konstruktion eines automatischen elektrischen Apparates, der die gleichzeitige Verbrennung von zwei Proben ermöglicht[17], wurde die Zeitdauer einer Analyse auf 40 Minuten herabgesetzt.

Verläßlichkeit der Bestimmung

Soweit wir auf Grund unserer Laboratoriumsergebnisse urteilen können, ist die Schwefelbestimmung über Silbersulfat nach der an-

geführten Methode verläßlich. Aus einer Reihe von 50 unmittelbar nacheinander ausgeführten Bestimmungen waren 45 analytisch brauchbar ($\pm$ 0,3% bei einem Schwefelgehalt von 20%) und die Ursachen der falschen Resultate in den restlichen 5 Fällen waren klar. Die häufigsten Fehlerquellen sind zu rasche Verbrennung der Substanz, Undichtigkeit des Schliffes, der das Verbrennungsrohr mit dem Absorptionsröhrchen verbindet, und endlich eine zu kurze Silberschicht.

Bei der Analyse halogenhaltiger Stoffe lassen sich 10 Proben zuverlässig mit einer Füllung von Silberwolle analysieren. Bei längerer Benützung steigen aber die Resultate um 0,4 bis 0,5%, bei einem Schwefelgehalt von ungefähr 20%. Halogenide des Silbers greifen bei lang dauerndem Erhitzen die Wände des Quarzrohres an und infolgedessen geht ein Teil des Silbers in die wäßrige Lösung. Ob eine solche Quelle positiver Fehler vorliegt, ist aus dem Blindversuch sicher zu erkennen. Es ist empfehlenswert, bei der Analyse halogenhaltiger Substanzen nur für diesen Zweck bestimmte Absorptionsröhrchen zu verwenden und die Silberfüllung jeweils nach 10 Analysen zu erneuern.

Universalität der Methode

Die Universalität der Methode wurde durch Analysen einer Reihe von Stoffen verschiedenster Zusammensetzung bestätigt[12–14]. Man kann Schwefel in Substanzen bestimmen, die gleichzeitig Stickstoff, Halogene (auch Fluor), Phosphor, Quecksilber und Alkalimetalle enthalten. Wir konnten gute Resultate auch bei stark schwefelhaltigen Substanzen und bei flüssigen Proben erzielen, wo andere Methoden oft versagen.

Um die Methode auch für organische Stoffe, die Ba, Pb, Mg oder Ag enthalten, verwendbar zu machen, wurde das Verfahren für diese Fälle modifiziert[14]. Es wurde gefunden, daß Vanadiumpentoxyd bei 1200 bis 1300° alles Schwefeltrioxyd aus den Sulfaten der angeführten Metalle binnen einiger Minuten verdrängt. Das ermöglicht, auch solche Substanzen zu analysieren, die bei der Verbrennung thermisch stabile Sulfate liefern. Die Wärmedissoziation von Silber-, Blei- und Magnesiumsulfaten ist bei der angeführten Temperatur so rasch, daß sich eine Verwendung von Vanadiumpentoxyd teilweise erübrigt. Im Falle des Bariumsulfats, dessen Dissoziationstemperatur zirka 1500° beträgt, ist dagegen Vanadiumpentoxyd unumgänglich notwendig. So läßt sich die Methode auch auf die Schwefelbestimmung in anorganischen Substanzen anwenden. Zur Heizung auf 1200 bis 1300° wurde ein einfacher elektrischer Platindrahtofen konstruiert[14].

Statistische Bewertung der Analysenresultate

Es wurde, wie in einer früheren Arbeit beschrieben[31], vorgegangen. Die durch statistische Bewertung unserer Resultate[12–14] erhaltenen Werte

sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Methode ist wahrscheinlich mit einem systematischen Fehler von + 0,13 belastet ($t = 2{,}43$ bei $t_{95\%} = 2{,}60$ und $t_{90\%} = 2{,}00$).

Auch der Unterschied des Regressionskoeffizienten von 1 (= 0,00377) kann bei einer größeren Streuung $s_b = + 0{,}00285$ nicht als gesichert gelten. Diese Tatsache ist wahrscheinlich auf die Überlagerung einiger

Tabelle 1. Statistische Bewertung der Analysenresultate

1. Mit Hilfe der relativen Werte

	über Ag_2SO_4	Methode nach *Zimmermann*
Mittelwert	1,0042	0,9941
Standardabweichung (s)	± 0,0042	± 0,0175
Vertrauensbereich für 99% statistische Sicherheit	± 0,00118	± 0,00496

2. Mit Hilfe der linearen Regression* $y = a + b\,x$

a	$0{,}12_8$	$-0{,}15_1$
b	$0{,}996_2$	$1{,}003_1$
s_y	$\pm 0{,}18_3$	$\pm 0{,}21_7$
s_a	$\pm 0{,}052_6$	$\pm 0{,}066_8$
s_b	$\pm 0{,}0028_5$	$\pm 0{,}0010_5$
Streubereich einzelner Analysen		
für 90% statistische Sicherheit	± 0,31	± 0,36
für 99% statistische Sicherheit	± 0,48	± 0,56

* Die Gleichung wurde durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. y = gefunden; x = Theorie.

Faktoren — die nicht ganz zufälliger Natur sind und dadurch Schwankungen des systematischen Fehlers verursachen — zurückzuführen. Der Unterschied zwischen dem relativen Mittelwert und 1 ist zwar gesichert ($t = 9{,}39$), die Ursache dieses Unterschiedes liegt aber darin, daß der durchschnittliche Schwefelgehalt der analysierten Substanzen (17,12%) in dem Bereich liegt, in dem diese Methode höhere Resultate bietet.

Daraus geht klar hervor, daß die Methode in ihrer derzeitigen Form für die in der Praxis vorkommenden Konzentrationen zufriedenstellend arbeitet.

Schwefelbestimmung durch reduzierende Mineralisierung

Seit längerer Zeit benützen wir auch die Methode nach *Zimmermann*[2]. Die Destillationsapparatur haben wir modifiziert (vgl. [2] und [32]). In die Wasserstoffzuleitung zum Aufschlußquarzkölbchen wurde ein Dreiweghahn eingebaut, wodurch der Druck in der Apparatur regulierbar wird und eine heftige Wasserstoffströmung durch die Absorptionsvorlage am

Anfang der Destillation verhindert werden kann. Das zur Einleitung von Schwefelwasserstoff in die Absorptionslösung bestimmte Glasröhrchen ist durch einen Schliff mit den übrigen Teilen der Apparatur verbunden, was eine bequeme Handhabung beim Ausspülen ermöglicht.

Die *Zimmermann*sche Methode wurde mehrfach in der Literatur ungünstig beurteilt[33,34]. Nach unseren Erfahrungen und in Übereinstimmung mit *Zimmermann* liefert die Methode richtige Werte. In den letzten zwei Jahren haben wir sie gleichzeitig mit der Methode über Silbersulfat zur Analyse von Betriebsproben benützt. Durch statistische Bewertung der 84 Analysenresultate von Testsubstanzen[3] (Benzylthiuroniumchlorid, p-Toluolsulfonamid, Dibenzylsulfilimin, Thioharnstoff), konnten die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte erhalten werden.

Die Methode nach *Zimmermann* ist wahrscheinlich mit systematischen Fehlern belastet, denn der Unterschied des Regressionskoeffizienten ist $t = 2{,}95$, während die Konstante a statistisch nur verdächtig bleibt ($t = 2{,}225$ bei $t_{95\,\%} = 2{,}00$ und $t_{99\,\%} = 2{,}60$). An der Unvollständigkeit des angeführten Urteils trägt teilweise auch die ungeeignete Konzentrationsverteilung des Schwefelgehaltes in den Prüfsubstanzen Schuld. Unter ihnen ist nur eine Substanz mit hohem Schwefelgehalt. Die praktisch übereinstimmende Streuung der Resultate in den einzelnen Gruppen zeigt, daß die Reproduzierbarkeit und daher auch die Kompensation der Fehler im ganzen Konzentrationsbereich sehr gut ist. Damit hängt auch die Tatsache zusammen, daß ein niedriger Schwefelgehalt relativ weniger genau bestimmt wird als ein hoher Schwefelgehalt. Den Unterschied des relativen Mittelwertes von 1 kann man mit 99% statistischer Sicherheit als bedeutsam bezeichnen ($t = 3{,}09$). Aus dieser Tatsache kann man aber keinen überzeugenden Schluß ziehen, denn der durchschnittliche Schwefelgehalt der Testsubstanzen (18,83%) liegt in einem Bereich, in dem bei dieser Methode niedrigere Resultate zu erwarten sind*.

* Zur statistischen Bewertung der Resultate ist zu bemerken, daß die meist empfohlene Berechnung des Durchschnitts und der Streuung aus relativen Werten für die Beurteilung der Methoden der Elementaranalyse praktisch wertlos ist. Wenn ein systematischer Fehler und ein weiterer, konzentrationsabhängiger Verzerrungsfaktor vorliegen, wird der Wert des bestimmten relativen Durchschnitts von der Konzentration des gesuchten Elements in den gewählten Testsubstanzen abhängig. Dieser Sachverhalt hängt mit der Tatsache zusammen, daß die Meßgenauigkeit der Mikrowaage die erzielbare Reproduzierbarkeit anderer Operationen weit übertrifft. Bei der Methode nach *Zimmermann* ist die Abweichung des relativen Durchschnitts vom Werte 1 statistisch bedeutsam, was darauf hinweist, daß die gefundenen Werte niedriger als die theoretischen sind. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß (nach Abb. 2) für die Regressionsgerade Abweichungen $= 0$ von den theoretischen Werten bei einer Schwefelkonzentration von 48,85% zu suchen wären, während der Durchschnittsgehalt an Schwefel in den von uns

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß alle Verzerrungsfaktoren an den Grenzen der Beobachtungsmöglichkeit liegen und daß die Methode in der benützten Ausführung den Anforderungen in den praktisch vorkommenden Konzentrationsgrenzen gerecht wird.

Vergleich beider Methoden

Wir werden ihn an Hand von Kriterien[35], die für die Bewertung einer mikroanalytischen Methode in Frage kommen, ausführen.

Beide Methoden sind praktisch gleich genau, die gefundenen Vertrauensbereiche sind in Tabelle 1 angegeben. In ihrer derzeitigen Form und für die praktisch vorkommenden Konzentrationen genügen beide Methoden vollauf, wenn auch in der Betriebspraxis vorläufig nicht eine solche Genauigkeit der Resultate erzielt wird, wie bei Kohlenstoff- und Chlorbestimmungsmethoden [17, 31]. Durch Anwendung von Korrektionen (ersichtlich aus Abb. 2) können die Resultate genauer gestaltet werden.

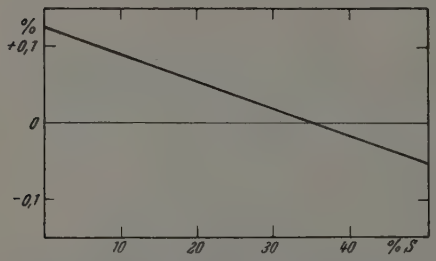


Abb. 2. Die mittels Regressionsgeraden berechneten Korrektionen zur Schwefelmikrobestimmung über Silbersulfat

Infolge ihrer Einfachheit ist auch die Verläßlichkeit und Schnelligkeit der beiden Methoden gleich.

Bestimmung kleiner Schwefelmengen

Die Anwendung der Methode über Silbersulfat bei der Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in organischem oder anorganischem Material schien wegen der Bildung von Silberoxyd am Silbernetz nicht angebracht.

Wir haben deshalb für diesen Zweck eine schnelle und universelle Methode, beruhend auf der reduzierenden Mineralisierung durch metallisches Kalium[2], ausgearbeitet[32]. Dadurch wird der Gesamtschwefel in Alkalisulfid überführt, das nach Ansäuern Schwefelwasserstoff frei gibt, der in einem Wasserstoffstrom ausgetrieben wird. Zur Schwefelwasser-

---

benützten Testsubstanzen bloß 18,83% beträgt. Im Konzentrationsbereich des Schwefels bis zum Wert 48,85% gibt die Methode in unserer Ausführung niedrigere Werte, es wäre aber falsch, dieses Urteil auf alle Konzentrationen auszudehnen. Dagegen können wertvolle und vollständige Informationen durch Verarbeitung der Resultate nach der Methode der linearen Regression erhalten werden. Diese Tatsache wurde in einer unserer früheren Arbeiten diskutiert[31].

stoffbestimmung wird eine empfindliche kolorimetrische Methode benützt, die auf der Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin unter Bildung von Methylenblau[36] beruht. Bei Einwaagen von 0,15 bis 25 mg ist es möglich, Schwefelmengen von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 8% mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Die Methode wird hauptsächlich zur Bewertung der Zwischenprodukte der chemischen Industrie, die für katalytische Prozesse bestimmt sind, verwendet, weiters zur Bestimmung von Schwefel in biologischem Material und zur Bewertung anorganischer Rohstoffe. Im Vergleich mit anderen bisher benützten Methoden (s. z. B. [37–39]) ist dieses Verfahren sehr schnell (30 Minuten), universell und nach unseren bisherigen Ergebnissen genügend zuverlässig.

Zusammenfassung

Es wurde eine eingehende Untersuchung durchgeführt, die die Ausarbeitung einer genauen, schnellen und universellen Mikromethode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen durch Absorption der Schwefeloxyde an Silber ermöglichte. Der Mechanismus der Reaktion der Schwefeloxyde mit Silber wurde erklärt.

Die Erfahrungen mit der Methode nach *Zimmermann* wurden mitgeteilt. Die mit beiden Methoden erzielten Resultate wurden statistisch bewertet und miteinander verglichen.

Eine schnelle kolorimetrische Methode zur Bestimmung von 0,005 bis 8% Schwefel in organischem und anorganischem Material wurde kurz beschrieben.

Summary

An intensive study is described which has made possible the development of an accurate, rapid and universal micromethod of determining sulfur in organic compounds by absorption of the sulfur oxides on silver. The mechanism of the reaction of the sulfur oxides with silver is explained.

A report of the findings with the *Zimmermann* method is given. The results obtained with both methods were treated statistically and compared with each other. A rapid colorimetric method for the determination of 0.005 to 8% sulfur in organic and inorganic material is briefly described.

Résumé

Les auteurs ont effectué une étude approfondie qui leur a permis de mettre au point une microméthode précise, rapide et universelle de dosage du soufre dans les combinaisons organiques par absorption des oxydes du soufre sur l'argent. Le mécanisme de la réaction des oxydes du soufre sur l'argent a été élucidé.

Les auteurs communiquent leurs observations sur la méthode de *Zimmermann*. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont soumis à une étude statistique et comparés entre eux.

Ils donnent une brève description d'une méthode colorimétrique pour la détermination de 0,005 à 8% de soufre dans les matériaux organiques et minéraux.

Literatur

[1] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, neubearbeitet von *H. Roth*, 6. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1947.
[2] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **35**, 80 (1950); **40**, 162 (1952).
[3] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1456.
[4] *M. Dennstedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1590 (1897).
[5] *W. Kirner*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 363 (1935).
[6] *E. W. D. Huffmann*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 53 (1940).
[7] *R. Belcher* und *C. Spooner*, J. Chem. Soc. London **1943**, 313.
[8] *G. L. Stragand* und *H. W. Safford*, Analyt. Chemistry **21**, 625 (1949).
[9] *F. Zinneke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951).
[10] *M. O. Korshun*, Shurnal Analytitscheskoi Chimii **7**, 101 (1952).
[11] *J. A. Kuck* und *Elizabeth C. Grim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 201.
[12] *M. Večeřa*, Chem. Listy **48**, 613 (1954).
[13] *M. Večeřa*, Chem. Listy **50**, 308 (1956).
[14] *M. Večeřa*, Chem. Listy **51**, 171) 1957).
[15] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy **50**, 1941 (1956).
[16] *W. Grote* und *H. Krekeler*, Angew. Chem. **46**, 106 (1953).
[17] *M. Večeřa, D. Snobl* und *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 9.
[18] *M. O. Korshun*, Shurnal Analytitscheskoi Chimii **7**, 96 (1952).
[19] *D. Šnobl* und *M. Večeřa*, Chem. and Ind., B. I. F. Review **1956**, R 23.
[20] *O. D. Gonzales* und *G. Parravano*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4533 (1956).
[21] *A. F. Benton* und *L. E. Drake*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 255 (1934).
[22] *M. H. Armbruster*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2545 (1942).
[23] *G. H. Twigg*, Trans. Faraday Soc. **42**, 657 (1945).
[24] *D. L. Chapman, J. E. Ramsbottom* und *C. G. Trotman*, Proc. Roy. Soc. A **107**, 92 (1925).
[25] *E. W. R. Steacie* und *F. M. G. Johnson*, Proc. Roy. Soc. A **112**, 542 (1926).
[26] *F. H. Buttner, E. R. Funk* und *H. Udin*, J. Phys. Chem. **56**, 657 (1952).
[27] *G. Johanson* und *R. Lindner*, Acta Chim. Scand. **4**, 782 (1950).
[28] *J. Westermann*, Z. anorg. Chem. **206**, 97 (1932).
[29] *H. Flaschka*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 21.
[30] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[31] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy (im Druck).
[32] *M. Večeřa* und *A. Spěvák*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **21**, 1278 (1956).
[33] *W. Kirsten* und *C. Carstens*, Analyt. Chim. Acta **5**, 275 (1951).
[34] *G. Bussmann*, Helv. Chim. Acta **33**, 1566 (1950).
[35] *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 88.
[36] *W. Mecklenburg* und *F. Rosenkränzer*, Z. anorg. Chem. **86**, 143 (1914).
[37] A. S. T. M. Standards, Part III A. S. 284, 959, American Society for Testing Materials, Baltimore. 1947.
[38] *E. R. Quiram*, Analyt. Chemistry **27**, 274 (1955).
[39] *L. Granatelli*, Analyt. Chemistry **27**, 266 (1955).

Mikroanalytisches Laboratorium, VÚOS, Pardubice-Rybitví, ČSR

Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Stoffen

XV. Mitteilung über die quantitative organische Analyse[1]

Von

M. Večeřa und **J. Bulušek**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1957)

Die derzeit meistbenützten Methoden zur Mikrobestimmung von Halogenen in organischen Substanzen beruhen entweder auf einer Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom bzw. in einer Sauerstoffatmosphäre oder auf einer reduzierenden Mineralisierung mit einem Metall (eine Übersicht neuerer Mikromethoden verdanken wir *Schöniger*[2]). Halogenidionen werden durchwegs maßanalytisch bestimmt.

In unserem Laboratorium befassen wir uns seit mehr als 10 Jahren mit der Bestimmung von Halogenen und mit der Entwicklung der auf der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom beruhenden Bestimmungsmethode[3,4]. Gleichzeitig bot sich uns die Möglichkeit, Methoden auszuprobieren, die auf der Verbrennung der Substanz in einer Sauerstoffatmosphäre[5–7] und auf einer reduzierenden Mineralisierung mit Kalium[8] beruhen.

Mikrobestimmung von Chlor und Brom durch Verbrennung im Quarzrohr

Prinzip der Methode

Die Substanz wird im Sauerstoffstrom in einem Quarzrohr mit Quarzfritten[9] bei einer Temperatur von 750° verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden in einer abnehmbaren Vorlage aufgefangen und die Chloride alkalimetrisch nach *Vieböck*[10] titriert; Bromide werden titrimetrisch mit Silbernitrat gegen Brillantgelb[11] als Adsorptionsindikator bestimmt.

Apparatur

Der maßgebende Teil der Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Das Quarzverbrennungsrohr endet mit einem Schliffkern; im Inneren des Rohres befinden sich zwei poröse Scheiben aus Quarz, deren Lage aus Abb. 1 ersichtlich ist. Der Teil des Rohres mit den Quarzfritten wird in einer Länge von 28 cm auf eine Temperatur von 750° erhitzt; diese Temperatur braucht aber nicht peinlich genau eingehalten zu werden, da die Mehrzahl der Stoffe schon bei 700° quantitativ verbrennt.

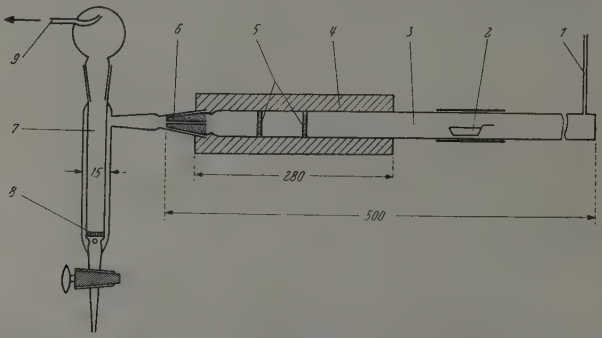


Abb. 1. Schema einer Apparatur zur Chlor- und Brombestimmung
1 Kapillare, *2* Platinschiffchen, *3* Quarzrohr, *4* Heizofen, *5* Quarzfritten, *6* Schliff, *7* Absorptionsvorlage, *8* Glasfritte, *9* Abzug

An das Rohr schließt ein kleiner Absorptionsapparat an, der mit einer durchlässigen Fritte versehen ist. Die Konstruktion des Apparates ermöglicht eine quantitative Halogenabsorption bei schneller Sauerstoffströmung, so daß sich stoßweise Konzentrationserhöhungen bei der Verbrennung nicht schädlich auswirken. Wie wir festgestellt haben[12], werden Halogene quantitativ noch bei Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit von 40 ml/min absorbiert.

Zur Aufheizung und Verbrennung haben sich entweder Gasöfen oder elektrische Öfen bewährt, die auf eine Temperatur von 700 bis 750° geheizt werden. Zur gleichzeitigen Ausführung von zwei Analysen wird eine in Abb. 2 dargestellte automatische, elektrische Apparatur benützt. Die Temperatur der Verbrennungsöfen wird automatisch geregelt. Die Apparatur wurde schon früher beschrieben[13].

Verbrennung

Die Apparatur wird nach Abb. 1 zusammengestellt; man schließt eine Absorptionsvorlage mit 2 ml 5%igem Wasserstoffperoxyd an, weiters eine Mariottesche Flasche, schaltet den Ofen ein, der das Quarzrohr

mit den Fritten aufheizt und stellt den Sauerstoffstrom auf eine Geschwindigkeit von 30 ml/min ein. Die Strömungsgeschwindigkeit braucht nicht peinlich genau eingehalten zu werden. Bei der Verbrennung von Dichloranthrachinon und Chlorbenzol bei einer Temperatur von 750° haben wir die Gasgeschwindigkeit innerhalb 20 bis 40 ml/min variiert und haben gefunden, daß stets eine quantitative Verbrennung stattfindet.

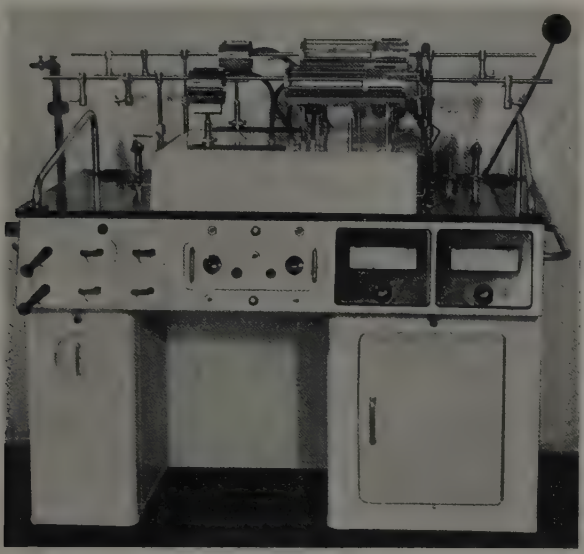


Abb. 2. Automatische elektrische Apparatur für Elementaranalyse

Die Substanz (2 bis 5 mg im Pt-Schiffchen) wird in üblicher Weise verbrannt und nachgeglüht. Die Verbrennung geht im Quarzrohr mit Fritten rasch vor sich und kann, falls es die Art der Probe erlaubt, in 5 Minuten beendet sein, die Mehrzahl der Stoffe, einschließlich von Flüssigkeiten, kann innerhalb 10 Minuten verbrannt werden.

Dann wird die Absorptionsvorlage abgenommen, eine neue angeschlossen und die Apparatur ist zu einer neuen Bestimmung bereit.

Maßanalytische Bestimmung der Halogenidionen

Zur Bestimmung von Chloridionen hat sich bei uns am besten eine Maßanalyse nach *Vieböck*[10] bewährt, die unter den von uns[12] gewählten Bedingungen (10 ml einer frisch neutralisierten, gesättigten $HgO \cdot Hg(CN)_2$-Lösung und Titration nach 1 Minute mit 0,01-n H_2SO_4 gegen einen Misch-

indikator[7]) sehr genau ist und einen scharfen Farbumschlag liefert. Bei den gewählten Titrationsbedingungen wird mit praktisch möglichen Temperaturschwankungen gerechnet und sind auch Volumenänderungen und verschiedene in der Praxis vorkommende Halogenmengen in Betracht gezogen, wobei der vorgeschriebene Überschuß an Quecksilberoxycyanid eine Gewähr dafür bietet, daß die Reaktion genügend schnell verläuft. Dabei ist aber der Einfluß des Reagens auf die Schärfe des Endpunktes (es wirkt wie eine Pufferlösung) minimal. Die Anwesenheit von Nitrationen (Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen) stört nicht in Konzentrationen, die praktisch in Frage kommen, und auch Sulfationen aus schwefelhaltigen Stoffen sind ohne merklichen Einfluß. Vor jeder Titrationsserie muß die Quecksilberoxycyanidlösung auf neutrale Reaktion gegen den benützten Indikator eingestellt werden, da das Reagens in der Lösung einer langsamen Hydrolyse unterliegt und dann alkalisch reagiert.

Zur Bestimmung von Bromidionen, hauptsächlich bei höheren Konzentrationen, hat sich bei uns die Methode von *Vieböck*[10] nicht bewährt; bei der Titration entsteht nämlich eine milchige Trübung, welche eine visuelle Indikation des Äquivalenzpunktes erschwert.

Obzwar wir uns bewußt waren, daß die auf einer Titration mit Silbernitrat beruhenden Brombestimmungsmethoden ein weniger günstiges Umrechnungsäquivalent haben als die sehr genaue, auf einer Oxydation von Bromidionen zu Bromat beruhende Methode, haben wir eine argentometrische Methode gewählt, da sie sehr einfach und, verglichen mit der zweitgenannten Methode, mit weniger Faktoren belastet ist, die die Verläßlichkeit der Titration beeinflußen (peinlich genaues Einhalten des p_H-Wertes und der Oxydationsdauer, Blindversuch mit dem oxydierenden Reagens, dessen Zubereitung und Entfernung des überschüssigen Hypochlorits).

Die Titration von Bromidionen mit 0,01-n Silbernitrat unter Benützung von Brillantgelb[11] als Adsorptionsindikator ist einfach, die erhaltenen Resultate sind genügend genau und mit Resultaten der Oxydationsmethode[14] vergleichbar. Wie wir durch statistische Analyse der Resultate festgestellt haben[12], ist die Titration in neutralem Medium am genauesten, brauchbar sind jedoch auch Resultate in saurem Medium. Die Anwesenheit von Salpetersäure vermindert etwas die Genauigkeit. Die Titration im ammoniakalischen Medium[11] hat sich als ungeeignet erwiesen. Der Farbumschlag ist in neutralem Medium am besten sichtbar; der Indikator kann gleichzeitig zur Neutralisierung der Lösung vor der Titration mit Silbernitrat benützt werden. Die Verwendung von Brillantgelb als Adsorptionsindikator bei der Titration von Chloridionen[11] hat sich in unserem Laboratorium nicht bewährt, da der Farbumschlag nicht scharf genug ist.

Auswertung der Resultate

Die entwickelte Methode kann, wie aus der statistischen Auswertung hervorgeht, als genügend genau bezeichnet werden und gleichzeitig als universal, da sie zur Analyse fester und flüssiger Substanzen sowohl von niedrigem als auch von hohem Halogengehalt geeignet ist. Bei schwer verbrennbaren Substanzen kann die Verbrennung bei höheren Temperaturen erfolgen. Die Methode ist einfach und die Fehlerquellen haben wir auf ein Minimum reduziert. Der Arbeitsgang ist so schnell, wie nach den Methoden von *Kainz*[8] und *Schöniger*[7], die ganze Bestimmungsdauer einschließlich Wägen und Rechnen beträgt 40 Minuten. Bei Benützung einer automatischen Apparatur, die eine gleichzeitige Verbrennung zweier Einwaagen ermöglicht, wird die Bestimmungsdauer auf 30 Minuten herabgesetzt, bei ökonomischer Ausnützung der Apparaturkapazität (zwei Manipulanten) dauert eine Bestimmung 20 Minuten.

Eine Übersicht der Resultate der Chlor- und Brombestimmung in einigen Substanzen enthält Tabelle 1.

Tabelle 1. Resultate nach Verbrennung im Sauerstoffstrom

Substanz	% Cl bzw. Br			
	Berechnet	Gefunden		
Benzylthiuroniumchlorid	17,49	17,48	17,72	17,52
		17,53	17,43	17,39
		17,54	17,55	
Dichlordiphenyltrichloräthan	50,02	49,92	50,60	49,83
		49,89	50,13	50,31
		50,02	50,09	50,00
		49,96	49,97	50,01
o-Chlorbenzoesäure	22,64	22,52	22,62	22,71
		22,63	22,63	
Dichloranthrachinon	25,59	25,66	25,50	25,71
Hexachlorcyklohexan	73,14	73,21	72,77	72,93
		73,46	73,37	
Chlorbenzol	31,52	31,56	31,44	31,43
		31,48	31,36	31,30
		31,39		
p-Bromacetanilid	37,33	37,27	37,74	37,15
		37,19	37,14	37,08
		36,80	37,20	37,17
		37,35	37,47	37,07
Tribromphenol	71,82	72,06	71,36	71,80
		71,55	72,41	71,89
		72,10	71,42	

Zur objektiven Auswertung wurden[15] statistische Methoden benützt. Die Resultate wurden den Protokollen von Analytikern entnommen, die Serienanalysen ausführen, die Methode genau kennen und 1 bis 5 Jahre

mikroanalytische Praxis haben. Der persönliche Faktor einzelner Analytiker wurde nicht in Betracht gezogen. Die einzelnen Resultate wurden auf relative Werte (gef. Wert/theoret. Wert) umgerechnet und diese wurden nach den Regeln der mathematischen Statistik weiter verarbeitet[16,17]. Weiters wurde aus den absoluten Resultatwerten nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Gleichung der Regressionsgeraden errechnet[18]. Die Regressionsgerade gibt eine Abschätzung des systematischen Fehlers der Methode. Aus der Richtungskonstante der Regressionsgeraden und dem Vergleich normal errechneter Streuungen mit der Regressionsgeraden kann auf die Konzentrationsabhängigkeit der Methode bzw. auf andere Verzerrungsfaktoren geschlossen werden. Eine Übersicht statistisch bearbeiteter Resultate enthält die Tabelle 2.

Tabelle 2. Statistische Auswertung der Resultate aus Tabelle 1[16–18]

Relativer Durchschnitt =	0,9990
s =	$\pm$ 0,00184
Vertrauensbereich bei $t_{99\%} = 2{,}72$:	$\pm$ 0,00079

Bewertung mittels der Regressionsgeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate

a =	— 0,097
b =	1,0026
s_y =	$\pm$ 0,179
s_a =	$\pm$ 0,0207
s_b =	$\pm$ 0,00118

Vertrauensbereich nach s_y der Regressionsgeraden

90% Vertrauensbereich	$\pm$ 0,30
95% Vertrauensbereich	$\pm$ 0,47

Wie daraus hervorgeht, ist die von uns zur Chlormikrobestimmung benützte Methode mit einem systematischen Fehler von — 0,10 belastet (entsprechendes $t = 4{,}07$ bei $t_{99\%} = 2{,}72$). Der Unterschied des Durchschnitts vom Wert 1 ist bedeutungslos ($t = 1{,}05$), der systematische Fehler äußert sich daher nicht in einer Abweichung des Durchschnitts, da der Durchschnittsgehalt an Chlor in den Testsubstanzen (38%) in den optimalen Arbeitsbereich der Methode fällt, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Die Abweichung des Koeffizienten b vom Werte 1 ist statistisch verdächtig ($t = 2{,}2$ liegt zwischen $t_{95\%} = 2{,}02$ und $t_{99\%} = 2{,}72$). Um entscheiden zu können, ob die Methode mit Fehlern, die mit dem Chlorgehalt funktionell zusammenhängen, belastet ist, wären weitere Versuche notwendig. Die Streuungen bei Substanzen mit größerem Chlorgehalt sind zwar größer als bei Substanzen mit kleinerem Chlorgehalt, dieser Unterschied ist aber statistisch bedeutungslos.

Die Methode ist aus einigen Operationen zusammengesetzt, deren absolute Fehler zum Gesamtergebnis beitragen. Es ist aber klar, daß sich diese absoluten Fehler in hohem Maße gegenseitig kompensieren

und Zufallscharakter annehmen. Der systematische Fehler der Methode liegt an den Grenzen der Nachweisbarkeit, die Korrelationsbindung ist perfekt und auch der Vertrauensbereich ist schmal.

Die Resultate der statistischen Analyse und ein Vergleich mit Resultaten statistischer Analysen[15] anderer von uns benützter Methoden zeigen, daß die Chlorbestimmungsmethode zusammen mit der Kohlenstoffmikrobestimmungsmethode zu unseren genauesten analytischen Arbeitsgängen zu zählen ist. Durch Anwendung der Statistik kann die Methode noch genauer gestaltet werden. Die entsprechenden Korrektionen zur Berechnung sind der Abb. 3 zu entnehmen.

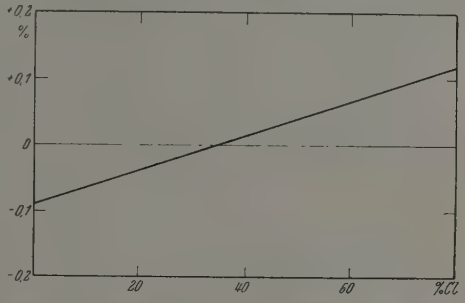


Abb. 3. Korrektionen zur Halogenbestimmung, aus der Gleichung der Regressionsgeraden berechnet

Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Chlor und Brom in organischen Substanzen*

Die Kombination der Verbrennungsmethode mit einer empfindlichen kolorimetrischen Methode zur Bestimmung von Halogenidionen ergab einen Arbeitsgang zur Bestimmung von 0,05 bis 2% Chlor oder Brom in organischen Substanzen.

Die Probe wird in derselben Apparatur verbrannt, wie bei der Bestimmung konstitutionellen Halogens. Die in verd. Peroxyd absorbierten Halogene werden kolorimetrisch mit Hilfe einer Quecksilber(II)-rhodanidreaktion bestimmt, die *Swain*[19] zur Chloridbestimmung in Wasser empfiehlt. Der Arbeitsgang ist einfach, die grundlegende Farbreaktion ist genügend empfindlich und ermöglicht eine verläßliche Bestimmung einer absoluten Menge von 5 bis 100 μg Chlor und 5 bis 140 μg Brom in festen Substanzen und Flüssigkeiten. Eichkurven werden auf Grund bekannter Mengen von Kaliumchlorid bzw. Kaliumbromid zusammengestellt.

Arbeitsvorschrift

1 bis 15 mg der Probe werden wie üblich in der Apparatur nach Abb. 1 verbrannt**; in der Absorptionsvorlage befinden sich 2 ml 5%iges

* Gemeinsam mit *A. Spěvák*.

** Bei Verbrennung größerer Einwaagen speziell von Flüssigkeiten ist es ratsam, in den erhitzten Teil des Rohres noch eine Schicht (3 cm) von Platinwolle zu geben.

Wasserstoffperoxyd. Die Absorptionslösung wird in ein 25-ml-Meßkölbchen übergeführt, dann werden 2 ml einer 0,3%igen Lösung von Quecksilber(II)-rhodanid[20] in Methanol und 4 ml einer 6%igen Eisen(III)-ammoniumsulfat in 6-n Salpetersäure zugesetzt. Man füllt auf und kolorimetriert nach 10 Minuten mit einem Orangefilter. Die Beschaffenheit der Apparatur, die Reinheit der angewandten Chemikalien und des Sauerstoffs werden durch Blindversuche kontrolliert.

Chlor- und Brombestimmung durch Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre

Im Prinzip arbeiten wir nach *Schöniger*[7], verwenden jedoch einen Verbrennungskolben mit 2 mm starkem Platindraht, dessen Durchbrennen praktisch nicht mehr in Frage kommt, so daß die Bildungsmöglichkeit

Tabelle 3. Durchschnittswerte der verschiedenen Methoden zur Chlorbestimmung

Substanz	Arbeitsgang*	Zahl der Bestimmungen	% Cl		t der Differenz des Durchschnittes und der Theorie	Die Differenz ist statistisch garantiert mit Sicherheit	
			Berechnet	Durchschnitt der gefundenen Werte		90%	95%
Benzylthiuroniumchlorid	A	8	17,49	17,52	1,16	nein	nein
	B	14		17,53	1,94	ja	nein
	C	3		17,53	1,86	nein	nein
Dichlordiphenyltrichloräthan	A	12	50,02	49,99	0,405	nein	nein
	B	7		49,90	2,03	ja	nein
	C	10		49,96	0,975	nein	nein
Chloracetanilid	D	5	20,97	20,89	1,86	nein	nein
Chlorsalol	D	5	14,27	14,33	2,05	nein	nein
Chlordinitrobenzol	D	5	17,50	17,49	0,279	nein	nein

* Erläuterungen im Text.

verkohlter Papierteilchen auf ein Minimum reduziert wird. Zur Halogenabsorption genügen 10 ml 0,01-n Natronlauge mit einigen Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd. Dadurch bleibt der Salzgehalt der Endlösung sehr klein und der Farbumschlag bei Anzeige des Äquivalenzpunktes gewinnt an Schärfe. Übersteigt der Kaliumsulfatgehalt der titrierten Lösung 200 mg, so ist der Farbumschlag weniger scharf[12].

Alle im Handel befindlichen und zur Verbrennung verwendeten Filter und chromatographischen Papiere, die wir Gelegenheit hatten auszuprobieren[12], wiesen positive Blindwerte (0,1 bis 0,3 ml 0,01-n H_2SO_4) auf; den kleinsten Blindwert hat das Papier Schleicher & Schüll Nr. 589[2]. Blindwerte setzen die Genauigkeit der Methode etwas herab.

Die Verbrennung der Probe in einer Sauerstoffatmosphäre im Kolben[7] ist schnell und die Anwendung dieser eleganten Methode im Mikromaßstab ist besonders zur Analyse von Feststoffen mit niedrigem und mittlerem Halogengehalt ratsam. Zur Analyse von Flüssigkeiten hat sich die Methode bei uns nicht bewährt. Auf Grund unserer Resultate[12,15] kann nicht bestimmt entschieden werden, ob sich die Methode auch für Halogenbestimmung in sehr halogenreichen Substanzen eignet; es scheint zwar, daß die Methode bei der Chlorbestimmung in DDT niedrigere Werte liefert (Tabelle 3), diese Behauptung kann aber nicht statistisch garantiert werden, da eine höhere Streuung der Resultate vorliegt.

Chlor- und Brombestimmung nach Kaliumaufschluß

Wir führen diese Bestimmung nach *Kainz* und *Resch*[8] aus. Dieser Arbeitsgang ist gleichfalls schnell und universell. Die hohe Salzkonzentration in der Endlösung schränkt die Auswahl geeigneter Titrationsmethoden ein; es muß nach *Volhard* titriert werden, was die Abmessung zweier Maßlösungen nötig macht. Der Farbumschlag ist nicht besonders scharf. Die heiklen Punkte dieses Arbeitsganges sind nach unseren Erfahrungen die Desaktivierung des beim Aufschluß entstehenden Kohlenstoffes und die Filtration. Einige Autoren[7] behaupten, daß der Aufschluß durch Kaliumschmelze beschwerlich ist, nach unseren Erfahrungen geht er aber leicht und einfach vonstatten.

Beurteilung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse

Die Tabelle 3 enthält eine Übersicht über die Durchschnittsresultate von Analysen der Standardsubstanzen, die in unserem Laboratorium nach Verbrennung im Sauerstoffstrom (A), durch Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre (B) und durch Kaliumaufschluß (C) durchgeführt wurden. Zum Vergleich führen wir Durchschnittswerte der Analysen *Schönigers*[7] (D) an. Die Resultate der Kainzschen[8] Analysen konnten, wegen der geringen Anzahl numerischer Werte, statistisch nicht verarbeitet werden. Eine statistische Auswertung der Resultate aller drei Methoden schuf die Grundlage für deren objektiven Vergleich (s. Tabelle 4). Alle drei Methoden sind genügend genau und auch in der Streuung der Resultate weichen sie voneinander nicht wesentlich ab.

Tabelle 4. Bedeutsamkeit der Differenzen zwischen den Streuungen der Arbeitsgänge A, B, C und D

Arbeitsgänge	z	Differenz statistisch garantiert mit Sicherheit	
		95%	99%
A—B	0,2037	nein	nein
A—C	0,4041	nein	nein
A—D	0,1835	nein	nein
B—C	0,2005	nein	nein
B—D	0,3871	nein	nein
C—D	0,5876	ja	nein

Zusammenfassung

Es wurde über eine schnelle Mikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen berichtet. Die Methode beruht auf der Verbrennung der Substanz im Quarzrohr mit Quarzfritten. Die durch Absorption in Wasserstoffperoxyd gewonnenen Halogenionen werden nach *Vieböck* (Chlor) oder argentometrisch mit Hilfe eines Adsorptionsindikators (Brom) bestimmt.

Die Analysenresultate wurden statistisch ausgewertet und mit den Ergebnissen der Methoden von *Kainz* und *Schöniger* verglichen.

Außerdem wurde eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Chlor und Brom in organischen Materialien kurz beschrieben.

Summary

A report is given of a rapid method for determining chlorine and bromine in organic materials. The method is based on combustion of the sample in a quartz tube provided with quartz frits. The halogen ions obtained by absorption in hydrogen peroxide are determined by the *Vieböck* method (chlorine) or argentometrically with the aid of an adsorption indicator (bromine).

The analytical findings were treated statistically and compared with the results obtained by the methods of *Kainz* and *Schöniger*.

Furthermore, a colorimetric method is briefly described for determining small amounts of chlorine and bromine in organic materials.

Résumé

Description d'une microméthode rapide de dosage du chlore et du brome dans les substances organiques. La méthode repose sur la combustion de la substance dans un tube de quartz à fritte de quartz. Les ions halogènes obtenus par absorption dans l'eau oxygénée sont dosés par la méthode de *Vieböck* (chlore) ou par argentométrie en présence d'un indicateur d'adsorption (brome).

Les résultats analytiques ont été soumis à une étude statistique et comparés à ceux fournis par les méthodes de *Kainz* et de *Schöniger*.

Les auteurs décrivent en outre brièvement une méthode colorimétrique rapide de dosage de petites quantités de chlore et de brome dans les matériaux organiques.

Literatur

[1] XIII. und XIV. Mitt.: Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 9 und 28; XII. Mitt.: Chem. Listy, im Druck.

[2] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1456.

[3] *M. Jureček*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **7**, 316 (1935).

[4] *M. Jureček* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **46**, 620 (1952).

[5] *E. Votoček*, Chem. Listy **16**, 248 (1922).

[6] *O. Mikl* und *J. Pech*, Chem. Listy **47**, 904 (1953).

[7] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.

[8] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).

[9] *W. Grote* und *H. Krekeler*, Angew. Chem. **46**, 106 (1953).

[10] *F. Vieböck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 496 (1932).
[11] *J. Bognár* und *J. Veresköi*, Acta Chim. Hungarica **5**, 91 (1955).
[12] *M. Večeřa* und *J. Bulušek*, Chem. Listy, im Druck.
[13] *M. Večeřa* und *L. Synek*, Chem. Listy **49**, 1891 (1955).
[14] *R. Belcher*, *A. M. G. Macdonald* und *A. J. Nutten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 104.
[15] *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy, im Druck.
[16] *H. Kaiser* und *H. Specker*, Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1956).
[17] *J. Janko*, Jak vytváří statistika obrazy světa a života I und II. Jednota českých matematiků a fysiků, Praha. 1947 und 1948.
[18] *W. J. Youden*, Analyt. Chemistry **19**, 946 (1947).
[19] *J. S. Swain*, Chem. and Ind. **1956**, 418.
[20] *L. Vanino*, Handbuch der präparativen Chemie. Stuttgart: F. Enke. 1925.

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität Budapest

Neue Wege in der Gasanalyse. IV

Tensionsmessung von Phenol auf mikrochemischem Wege

Von

E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. April 1957)

Wir berichteten in zwei früheren Abhandlungen über Versuche auf dem Gebiete der Dampfraumanalyse und beschrieben einen Apparat, der eine präzise Probenahme ermöglicht[1,2]. Das Grundprinzip unserer Methode besteht darin, die Zusammensetzung des Dampfraumes auf chemisch-analytischem, womöglich titrimetrischem Wege zu bestimmen, und zwar so, daß separate Anteile der vorliegenden Probe untersucht werden. In unserer ersten Arbeit wiesen wir bereits auf die allgemeinen Vorteile dieser exakten Analysenmethode hin und besprachen deren Ausführung. Unsere Meßergebnisse mit Methyl- und Äthylalkohol[1] sowie mit deren Wassergemischen[2] bewiesen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Um uns davon noch eingehender zu überzeugen und das Gebiet weiter auszubauen, unternahmen wir Messungen mit reinem Phenol und mit Phenol-Wasser-Gemischen. Neue Probleme traten auf, besonders solche experimenteller Natur.

Im Falle des Methyl- und Äthylalkohols handelte es sich um Stoffe, die flüssig und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind und deren Tension bei Zimmertemperatur verhältnismäßig groß ist. Die physikalischen Eigenschaften des Phenols weichen davon stark ab. Seine Schmelztemperatur beträgt 41° C und die Tension oberhalb dieser Temperatur ist um ein vielfaches kleiner als die der beiden oben erwähnten Alkohole. Außerdem muß mit der begrenzten Mischbarkeit im Falle des Phenol-Wasser-Systems gerechnet werden. Diesen Tatsachen mußte Rechnung getragen und die Apparatur dementsprechend ergänzt werden. Der Phenolgehalt des Dampfes wurde nach *Koppeschaar*[3] maßanalytisch

bestimmt. Während die Absorption und Reaktion der Alkoholdämpfe in einer Stufe erfolgte, mußten die beiden Vorgänge im Falle des Phenols getrennt durchgeführt werden. Die Absorption des Phenols wurde mittels 0,1-n Natronlauge in einem pfeifenartigen, mit einer Glasfritte versehenen und mit Glasperlen aufgefüllten Rohr, die der chemischen Analyse zugrunde liegende Reaktion hingegen im Buchböck'schen[4] Bromierungskolben durchgeführt.

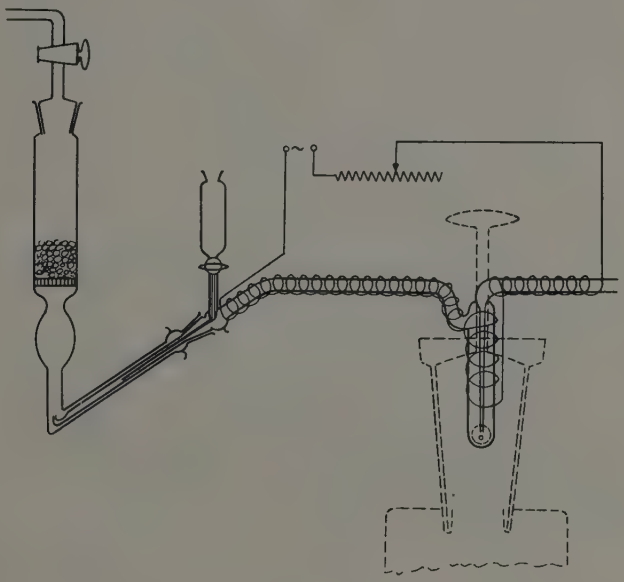


Abb. 1

Abb. 1 veranschaulicht den Teil unserer Apparatur, dessen Konstruktion geändert werden mußte. Daraus ist ersichtlich, daß die Einführung der gemessenen Dampfprobe in das Absorptionsrohr im Grunde genommen die gleiche blieb. Eine Abänderung zeigt sich hinsichtlich der notwendigen inneren Spülung der in die Lauge eingeführten Kapillare. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Spülung mit Hilfe einer Kapillare erfolgt, an die ein mit einem Glashahn versehenes Trichterchen geschmolzen ist. Vor der Probenahme wird der obere Teil der inneren Kapillare und das Trichterchen (10 ml Fassungsraum) mit Wasser gefüllt. Es ist notwendig, die ganze Rohrleitung mit elektrisch geheizter Glaswolle zu umwickeln. Dadurch wird die Ausscheidung des Phenols an der Glaswand verhindert und die Tension des eventuell kondensierten Teiles stark erhöht. Zur

Spülung der Rohrleitung wurde etwa 1 l mit Wasser gewaschene reine Luft verwendet. Die Probenahme erfolgt auf die in unserer ersten Abhandlung beschriebene Art und Weise.

Die abgemessenen Volumina der einzeln entnommenen Proben mußten wegen der sehr großen Abweichung der Temperatur des Dampfraumbehälters von der Zimmertemperatur korrigiert werden. Dies geschah experimentell und rechnerisch folgendermaßen. Die Probenahmen wurden so beendet, daß das Niveau des am Dampfraumbehälter befindlichen Manometers unterhalb der vermerkten Ausgangsstellung zu stehen kam. Das von den Meßbüretten her strömende Quecksilber verdrängte den gleichen Raumteil Wasser in den auf höherer Temperatur gehaltenen Dampfraumbehälter. Die Ausdehnung des Wassers beginnt schon während der Probenahme, setzt sich aber nachher fort und ist nach etwa 10 Minuten beendet. Während dieser Zeit kommt das Manometerniveau unterhalb der vermerkten Stellung zur Ruhe und kann nun mit Hilfe der Meßbüretten genau eingestellt werden. Der Quecksilberstand der Büretten wird abgelesen und notiert. Das so gemessene Volumen muß korrigiert werden. Die Korrektur erfolgt rechnerisch mit Hilfe des entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten des Wassers[5]. Es soll erwähnt werden, daß in unserem Falle, das heißt bei 50 bis 70° C Thermostatentemperatur die Korrektur etwa 1,5% betrug. In den Tabellen sind bloß die korrigierten und auf Normalzustand umgerechneten Volumina verzeichnet.

Mit Hilfe des eingebauten Spülsystems konnten die letzten Reste des in der Kapillare haften gebliebenen Phenols der Messung zugeführt werden. Es zeigte sich, daß mit diesem Apparat die Probenahme ebenso sicher durchgeführt werden kann, wie mit dem bei den Alkoholen zur Anwendung gebrachten. Zwischen zwei Probenahmen wird die Kapillare mit Hilfe einer kleinen Bunsenflamme erwärmt und im Luftstrom getrocknet.

Tabelle 1

°C	Einwaage von Luft-Dampf-Gemischen ml (red).	Verbrauch 0,1-n $KBrO_3$-Lösung ml	Dampfdruck mm Hg	Mittelwert mm Hg	Abweichung vom Mittelwert Δ%
53,7	35,07	3,92	3,18	3,16	+ 0,6
	31,93	3,59	3,19		+ 0,9
	34,87	3,85	3,14		— 0,6
	31,34	3,48	3,15		— 0,3
60,5	37,20	6,18	4,72	4,84	— 2,5
	28,69	4,99	4,93		+ 1,9
	29,28	5,09	4,94		+ 2,1
	29,29	4,91	4,76		— 1,6
68,2	15,53	4,16	7,60	7,61	— 0,13
	12,42	3,33	7,62		+ 0,13

Die Überführung des absorbierten Phenols in den Buchböck'schen Kolben erfolgt auf die gleiche Weise wie im Falle der Alkohole, das heißt mit Hilfe eines Gummigebläses und durch wiederholte Wasserspülung. Die chemische Analyse wird mit 0,01-n Maßlösungen durchgeführt.

Tabelle 1 enthält unsere Meßergebnisse mit analytisch reinem Phenol. Obwohl die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit die der Alkoholmessun-

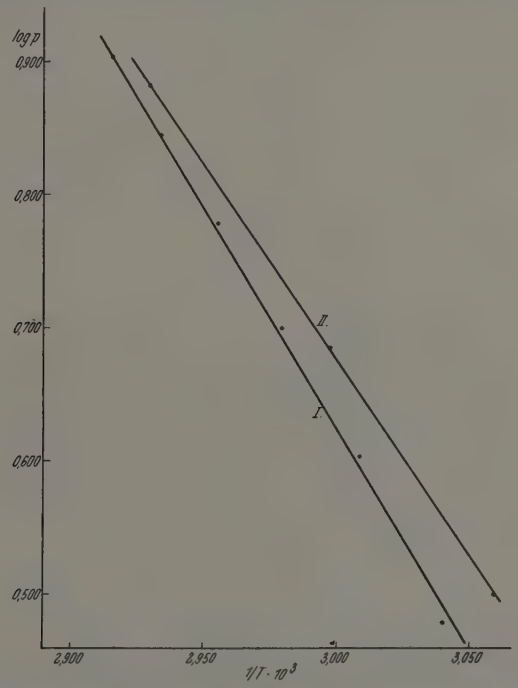


Abb. 2. *I* Dampfdruckkurve des Phenols nach Angaben von *Kahlbaum*[6]. *II* Dampfdruckkurve des Phenols. Eigene Ergebnisse

gen nicht erreichte, können wir die Ergebnisse als sehr zufriedenstellend bezeichnen. Es muß in Betracht gezogen werden, daß es sich hier um äußerst kleine Dampfdrucke handelt. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Messung mit 1 bis 2%iger Genauigkeit durchgeführt werden kann, was in diesem Falle unserer Meinung nach bedeutend ist.

Zweck unserer Messungen war, die Anwendung des neuen Verfahrens auf Stoffe geringer Tension zu versuchen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse festzustellen. Es war nicht unser Ziel, die ganze Tensionskurve des flüssigen Phenols zu bestimmen.

Besprechung der Resultate

Meßergebnisse mit reinem Phenol

Obwohl das Phenol ein sehr eingehend untersuchter Stoff ist, finden sich ziemlich wenige Daten über dessen Tension in der Umgebung der kritischen Lösungstemperatur. *G. W. A. Kahlbaum* und Mitarbeiter[6] veröffentlichten Tensionsangaben zahlreicher Stoffe. Der Abb. 2 und der Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß unsere Werte von denen *Kahlbaums* sehr stark abweichen. Die Differenz sinkt mit dem Anwachsen der Temperatur.

Tabelle 2

°C	Dampfdruck mm Hg		Differenz in	
	nach *Kahlbaum*	eigene Messungen	mm Hg	%
53,7	2,65	3,16	0,51	16,1
60,5	4,29	4,84	0,55	11,3
68,2	7,21	7,61	0,40	5,6

Es muß festgestellt werden, daß unser Verfahren sowohl im Falle des Phenols als auch der Alkohole eine Genauigkeit von 1 bis 2%, bzw. 0,5% sichert. Die großen Differenzen zwischen unseren und den von *Kahlbaum* erreichten Werten können nicht mit der Ungenauigkeit der Meßmethoden erklärt werden. Fehler von 10 bzw. 16% können weder *Kahlbaum* noch uns unterlaufen sein. *Kahlbaum* maß den Dampfdruck des Phenols mit Hilfe seiner dynamisch-physikalischen Methode. Wir hingegen bestimmten die Gewichtsmenge Phenol in Luft-Dampf-Gemischen gegebenen Volumens und berechneten aus den so erhaltenen Meßergebnissen den Dampfdruck. Die positive Abweichung unserer auf chemisch-analytischer Grundlage bestimmten Tensionswerte von den mit physikalischen Methoden erhaltenen zeigt eindeutig, daß die Konzentration des Phenols in Luft-Dampf-Gemischen größer ist, als nach manometrischen Messungen zu erwarten ist. Wie schon erwähnt, nimmt diese Differenz mit dem Ansteigen der Temperatur sehr stark ab. Wir müssen deshalb annehmen, daß das Phenol in der Dampfphase zum Teil in assoziierter Form vorliegt. Schon im Falle des Äthyl- und besonders des Methylalkohols wichen unsere Tensionswerte von den mit physikalischen Methoden gemessenen ab und wurden von uns in unserer ersten Abhandlung mit dem Auftreten von Assoziaten gedeutet.

Meßergebnisse mit Phenol-Wasser-Gemischen

Im Anschluß an unsere oben beschriebenen Versuche mit analytisch reinem Phenol führten wir auch solche aus, bei denen Phenol-Wasser-Gemische verschiedener Zusammensetzung zur Anwendung gebracht

wurden. Den Phenolgehalt der Luft-Dampf-Phase bestimmten wir auf die gleiche Art und Weise wie bei reinem Phenol. Das Verfahren unterschied sich von dem oben geschilderten nur insofern, daß in den Dampf-

Tabelle 3

Phenol		°C	Einwaage von Luft-Dampf-Gemischen ml (red.)	Dampfdruck des Phenols mm Hg	Mittelwert mm Hg	Abweichung vom Mittelwert Δ %
Molbruch	g/g %					
0,900	97,9	60,8	32,70	4,54	4,59	— 1,1
			30,77	4,64		+ 1,1
		70,1	29,92	7,10	7,37	— 3,7
			28,93	7,65		+ 3,8
		70,5	22,24	7,25	7,42	— 2,3
			22,65	7,51		+ 1,2
			18,96	7,50		+ 1,1
0,700	92,4	59,7	17,79	3,43	3,34	+ 2,7
			28,28	3,26		— 2,4
			23,58	3,34		0
		68,4	19,04	5,47	5,50	— 0,5
			18,22	5,42		— 1,4
			26,94	5,60		+ 1,8
0,500	83,9	59,9	36,11	2,63	2,62	+ 0,4
			33,69	2,61		— 0,4
		68,9	35,93	4,38	4,35	+ 0,7
			30,49	4,32		— 0,7
0,300	69,1	60,2	36,17	2,11	2,05	+ 2,9
			35,30	1,99		— 2,9
		69,3	36,31	3,42	3,53	— 3,1
			32,30	3,64		+ 3,1
		70,1	33,65	3,59	3,53	+ 1,7
			34,53	3,48		— 1,4
0,200	57,2	61,3	35,83	2,18	2,24	— 2,7
			34,58	2,30		+ 2,7
		69,8	36,43	3,62	3,73	— 2,9
			27,04	3,84		+ 2,9
0,035	15,9	62,2	39,09	2,25	2,92	— 2,7
		66,2	33,77	2,84		+ 3,1
			31,37	3,01		
		69,0	65,38	3,40		
0,010	5,0	59,3	67,10	1,49		
		68,0	69,74	2,35		
0,001	0,52	59,8	66,20	0,23		
		67,5	67,24	0,35		

raumbehälter Phenol-Wasser-Gemische verschiedener Zusammensetzung gebracht wurden und daß entsprechend der zu erwartenden Dampfdruckerniedrigung die Volumina der einzeln entnommenen Proben größer gewählt werden mußten. Tabelle 3 enthält unsere diesbezüglichen Ergebnisse. Daraus ist zu ersehen, daß die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse die bei reinem Phenol nicht ganz erreicht. Man muß in Betracht ziehen, daß die Tension bzw. die Konzentration des Phenols im Dampfraum kleiner ist. In Abb. 3 trugen wir den Tensions-

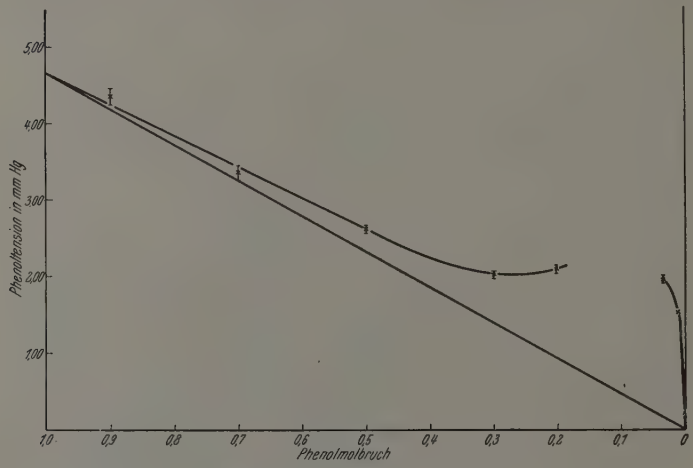


Abb. 3. System Phenol—Wasser: $1/T = 3{,}000_8 \cdot 10^{-3{,}0}\ K^{-1}$, $t = 60{,}0^0$ C

verlauf des Phenols in Abhängigkeit von dessen Molbruch in der flüssigen Phase auf. Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Phenoltension in Phenol-Wasser-Gemischen an der Grenze der Mischbarkeit der beiden Komponenten vom idealen Wert sehr stark abweicht. Es gelang uns z. B., Dampfdrucke einer Phenolmischung vom Molbruch 0,001 zu bestimmen. Der Verlauf der Dampfdruckkurve ähnelt im großen und ganzen dem der Alkohole, besonders dem der höheren Homologen. Die Abweichung der Tensionswerte von denen nach *Raoult* berechneten ist an den Mischungsgrenzen maximal. Diese Tatsache steht im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Viskositätsänderungen[7,8]. Die Viskositätskurve weist nämlich an den beiden Mischungsgrenzen starke Änderungen auf. Diese Tatsache sowie physikalisch-optische Messungen[9], denen zufolge an den Mischungsgrenzen und sogar oberhalb der kritischen Lösungstemperatur Molekülaggregate auftreten, unterstützen unsere

Meinung, daß nämlich eine gewisse molekulare Ordnung eintritt, bzw. daß das Wasser das Phenol mit dem Anwachsen der Wasserkonzentration aus der Lösung verdrängt[2]. Die maximale Abweichung vom Raoult'schen Gesetz zeigt auch in diesem Falle, wie wir das schon bei den Alkoholen feststellten, die Grenze der beiden Lösungsmittelphasen an.

Zusammenfassung

Verfasser bestimmten in einem bereits früher beschriebenen Apparat den Dampfdruck des reinen Phenols und den des Phenols über Phenol-Wasser-Gemischen zwischen 50 und 70° C. Die sich auf reines Phenol beziehenden Ergebnisse werden mit den von *Kahlbaum* auf physikalischer Grundlage erhaltenen verglichen.

Summary

An apparatus, previously described, was used in the determination of the vapor pressure of pure phenol and of the phenol above phenol-water mixtures between 50 and 70°. The findings relating to pure phenol are compared with those obtained by *Kahlbaum* on a physical basis.

Résumé

Les auteurs ont déterminé les tensions de vapeur du phénol pur ainsi que celle du phénol sur les mélanges de phénol et d'eau, entre 50 et 70° C, dans un appareil antérieurement décrit. Les résultats qui se rapportent au phénol sont comparés à ceux qui avaient été obtenus par *Kahlbaum* sur des bases physiques.

Literatur

[1] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1005.

[2] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 85.

[3] *W. Koppeschaar*, Z. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).

[4] *E. Schulek* und *O. Clauder*, Z. analyt. Chem. **108**, 387 (1937).

[5] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen. Hptw. I. Berlin: J. Springer. 1923. S. 429.

[6] *G. W. A. Kahlbaum*, Z. physik. Chem. **26**, 603 (1898).

[7] *O. Rhys Howell*, Trans. Faraday Soc. **28**, 912 (1932).

[8] *O. Scarpa*, J. phys. chim. **2**, 447 (1904).

[9] *R. S. Krishnan*, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **1**, 915 (1935); **2**, 221 (1935); Kolloid-Z. **84**, 8 (1938).

Department of Analytical Chemistry, University, Lund, Sweden

On the Microdetermination of Sulphur in Organic Compounds by the Silver Gauze Method

By

Einar Bladh, K. J. Karrman, and **Olle Andersson**

With 2 Figures

(Received April 27, 1957)

Various micromethods for the determination of sulphur in organic compounds are described in the literature. It would appear however that none of the published methods is completely ideal. In recent years the silver gauze method has been given considerable attention[1]. It is extremely simple and therefore rather attractive. The substance is combusted in an oxygen stream in a quartz tube at a temperature of 800–900° C. At the end of the quartz tube, there is placed a coil of silver gauze, which is heated to ca. 500° C. This method is based on the observation of *Dennstedt*[2] that silver in the presence of oxygen and at a temperature higher than ca. 400° C does not react with nitrogen oxides but reacts with sulphur dioxide and trioxide, resulting in the quantitative formation of silver sulphate. Provided that the sample does not contain any halogen, the amount of sulphur can be calculated from the gravimetric or titrimetric determination of the amount of silver sulphate formed.

In the titrimetric microdetermination of sulphur by this method (weight of sample taken corresponding to ca. 1 mg sulphur), i. e., extraction of the silver sulphate and potentiometric titration of the silver ions with potassium iodide solution, the values obtained exhibit a wider distribution than expected. In experiments with smaller sample weights, corresponding to 0.1 mg sulphur, the variation is so great that the method is not applicable analytically. The purpose of this investigation is to make a closer study of the systematic sources of error.

Extraction of Silver Sulphate

For the extraction of the silver sulphate formed, the arrangement shown in Fig. 1 has been used. By heating the arm containing the gauze

with an electric resistance wire and cooling the other one with tap water, a circulation of the water in the extraction vessel is obtained. To carry out an extraction, about 12 ml water are added and sufficient current is passed to keep the water at 60–70° C. After 10 minutes, the water is drawn off and the extraction procedure repeated. It is found, surprisingly, that only after 12–15 extractions (each using 12 ml water) is the extracted amount negligible i. e. less than 5 μg silver. This is most remarkable since silver sulphate is relatively easily soluble. An explanation of this anomaly is given in the next section.

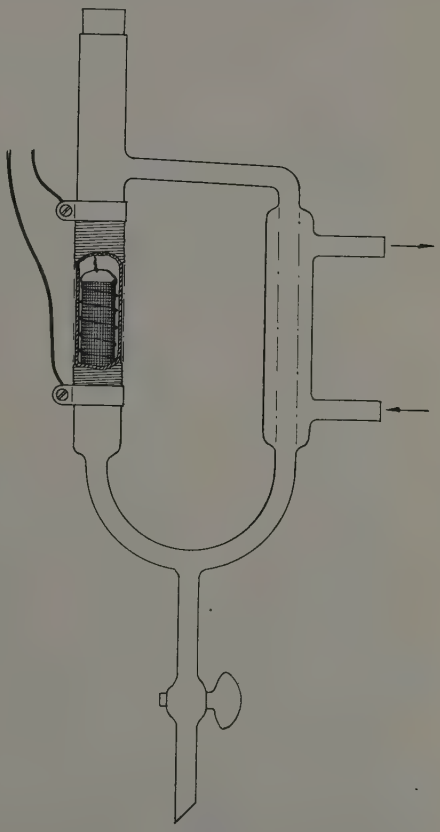


Fig. 1. Apparatus for extraction of silver sulphate from the silver gauze

Determination of Blank Value

A number of analyses on a sulphur-free compound (benzoic acid for calorimetric purposes) was carried out. Benzoic acid (ca. 5 mg) was combusted in a stream of oxygen for 30 minutes. The silver gauze (weight: 2.8 g) was allowed to cool and was then extracted 3 times as above. A deep red colour was obtained with *p*-dimethylaminobenzalrhodanine in the extracts. Various gauze temperatures were tried (400 to 650° C) but in all cases a positive silver reaction was obtained.

A pertinent question was now whether small amounts of silver oxide could have been formed. This risk exists especially during the cooling of the gauze from the working temperature (400–650° C) to room temperature immediately prior to the extraction. For this reason, the gauze was heated each time for 30 minutes in the oxygen stream as usual, but without the combustion of any compound. It was found that silver

ions could be detected in the extract in approximately the same amount as after the combustion of sulphur-free material. Since the colorimetric method with *p*-dimethylaminobenzalrhodanine is not particularly accurate, the extracted silver was determined by potentiometric titration with 10^{-3} *N* potassium iodide using a vacuum tube voltmeter. Two examples from the extensive experimental series are given in Table I.

Table I

Extraction of Ag^+ from Ag gauze after heating for 30 minutes to 570° C in an oxygen stream of 10 ml/min. Each extraction = 12 ml water at ca. 70° C. The gauze was allowed to cool in air

Gauze I weight: 3.20 g		Gauze II weight: 2.53 g	
No. of extraction	Silver in extract (μg)	No. of Extraction	Silver in extract (μg)
1 + 2	80	1 + 2	65
3 + 4	55	3 + 4	37
5 + 6	44	5 + 6	27
7 + 8	30	7 + 8	18
9 + 10	17	9 + 10	13
11 + 12	12	11 + 12	8

From the table, it is evident that the amount of extractable Ag^+ is appreciable and that a large number of treatments is required for complete extraction. After heating both gauzes in an oxygen stream and cooling in nitrogen, the following values were obtained for the first and second extractions combined: Gauze I, 85 μg silver and gauze II, 55 μg silver (mean values of 10 determinations). Since the reproducibility is about $\pm$ 15%, these figures are in agreement with those obtained by cooling in air.

The next step was to heat the gauze in a stream of nitrogen with all the other conditions the same as in the oxygen-stream experiments. The cooling of the gauze was also performed in nitrogen. The nitrogen used was the same as that in our apparatus for oxygen determination according to *Unterzaucher*. Since the blank value for this apparatus is zero, the nitrogen must be free from any trace of oxygen or water. The results were surprising since the extractable Ag^+ was only insignificantly less than when the gauze was heated in oxygen and cooled in air. Gauze I gave with 2 extractions 75 μg silver and gauze II 45 μg silver (mean values of 10 determinations).

Both gauzes were also heated in a vacuum ($\sim 10^{-2}$ mm nitrogen) for 30 minutes. Subsequent extractions gave approximately the same amounts of silver as in the previous experiments.

Thus it can be concluded that the heating of silver is alone sufficient to cause a demonstrable amount of silver in the extract. This phenomenon would therefore make it impossible to develop the method for an ultramicrodetermination of sulphur.

Experiments with ^{35}S

From the above, it is seen that, from a silver gauze weighing 3.2 g, previously heated in oxygen, a total of ca. 250 μg silver can be extracted. This corresponds to ca. 35 μg sulphur. Even in ordinary microanalysis with a sample weight corresponding to 1 mg sulphur, one would expect, on complete extraction of the gauze, a sulphur value which is 3–4% too high. *Therefore, in order to determine how many extractions are necessary before the silver sulphate is completely removed, one cannot employ the amount of silver in the extract.* Instead, a series of experiments with radioactive sulphur were performed.

Table II. Radioactivity of the silver gauze before and after extraction

Amount of sulphur added as K_2SO_4 μg	ml radioactive sulphate soln. (S amount negligible)	G.-M. counting rate before extraction	G.-M. counting rate after two extractions
100	0.01	38072	80
100	0.01	31197	88
1000	0.02	56875	350
1000	0.02	59980	320

A small amount of vanadium pentoxide was placed in a platinum crucible. Radioactive sulphur in the form of sulphate (0.01 ml) was added by means of an Agla microburette, followed by K_2SO_4 solution (0.1 ml) corresponding to 100 μg sulphur. The sulphur from the radioactive dosage is negligibly small compared with that from the K_2SO_4. The crucible was heated as usual in an oxygen stream (10 ml/min) for 30 minutes at ca. 800° C. The silver gauze was then removed and the intensity of the β radiation measured with a Geiger-Müller counter. The experiment was repeated several times with both 100 μg and 1,000 μg sulphur. In the latter case, the amount of radioactive sulphur added was twice that in the former. In the preliminary experiments, the combustion zone of the quartz tube contained a mixture of quartz wool and platinum wool. It was found, however, that some of the radioactivity was trapped by the wool and consequently subsequent analyses were carried out using an empty tube. Some results from these measurements are given in Table II.

The gauzes used weighed 3.20 and 2.53 g. The measurements show that, with 100 μg S, two extractions yielded ca. 99.8% of the silver sulphate while, with 1,000 μg S, two extractions yielded 99.3–99.5%.

All the gauzes used in this work were constructed as shown in Fig. 2. In order to reduce the weight as much as possible and thus also the blank value, the gauze was wound only once, forming a cylinder. Around it, a 0.2 mm platinum wire was wound several times partly to strengthen the cylinder and partly to keep the cylinder from coming into direct contact with the quartz tube. Two circular pieces of silver gauze of the same diameter as the cylinder were placed at *A* and *B*. In the G.-M. measurements, the counting rate was measured at *A where the majorpart of the sulphur was absorbed.* In each determination, a small piece of gauze was placed just after the ordinary gauze in the quartz tube but no radioactivity could be detected on it. This proves that the gauze cylinder completely absorbs the sulphur.

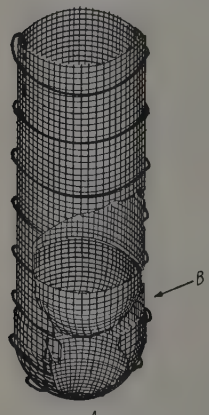


Fig. 2. Silver gauze for absorption of sulphur di- and trioxides, length ca. 45 mm, diameter ca. 10 mm

Optimum Conditions for the Microanalysis

In microanalysis, i. e., a sample weight corresponding to ca. 1 mg S, the measurements have shown that two extractions remove 99.3–99.5% of the silver sulphate from the gauze. Thus, titration of the two combined extracts should give an S value which is 0.5–0.7% too low. On the other hand, Table I shows that ca. 60–80 μg silver, corresponding to ca. 8–10 μg sulphur, is the blank value for two extractions. This would give an S value which is 0.8–1.0% too high. Since these errors are of approximately the same magnitude but opposing sign, they cancel each other and an approximately correct analytical result should be obtained. A prerequisite for this, however, is that the gauze should be completely extracted before use, i. e. the extractions should be repeated until extractable Ag falls to 5 μg per extraction. According to Table I, at least 12–15 extractions are required using water alone–an impracticable procedure. The following method has been shown to be more rapid. After the two usual extractions using water, the gauze is treated in a test tube for 3–4 minutes at 40–50° C with a 0.1 *N* potassium cyanide solution made approximately 0.1 *N* with respect to sodium carbonate*.

* Initially, only an old 0.1 *N* potassium cyanide solution was used. When a fresh solution was prepared, the result obtained was considerably poorer. However, on adding sodium carbonate to the fresh potassium cyanide solution, the previous satisfactory extraction was regained.

The gauze is then washed with distilled water and heated for a few minutes with methanol. After a final rinsing with distilled water, it is then ready for use. Other complex-forming agents have been tried, e. g. thiosulphate and EDTA, but gave much poorer results.

In Table III, some examples are given of analyses performed according to the above scheme, i. e. after two extractions with 12-ml portions of quartz-distilled water; Ag^+ is determined in the combined extracts by potentiometric titration using 0.01 *N* potassium iodide solution. Before each analysis, Ag^+ is completely extracted from the gauze as described above.

Table III

Compound	Quantity (mg)	Amount 0.01 *N* KI soln. (ml)	% S	
			Found	Calc.
Thianthrene, $C_{12}H_8S_2$	3.101	5.75	29.72	29.65
	3.047	5.65	29.72	29.65
	3.151	5.85	29.76	29.65
	3.309	6.15	29.79	29.65
2-Benzylthio-1,3,4-thiodiazol, $C_9H_7N_2S_2$	2.990	5.72	30.69	30.78
	3.168	6.08	30.76	30.78
Cystine, $C_6H_{12}N_2O_4S_2$	3.440	5.74	26.73	26.67
Potassium sulphate + V_2O_5	4.913	5.66	18.48	18.39
3-Benzylthio-4-carbethoxy-5-methyl-pyrazole, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$	8.905	6.38	11.48	11.60
	8.105	5.83	11.53	11.60

Ultramicroanalysis

Since the blank value is relatively large and varies considerably from experiment to experiment, this indicates that with small sample weights (i. e. corresponding to ca. 0.1 mg S) the analytical results will be very inaccurate. Some 20 analyses of a heterocyclic organic compound, 3-benzylthio-4-carbethoxy-5-methyl-pyrazole with sample weights of 0.9–1.0 mg (corresponding to 100–110 μg sulphur), gave results varying between 11.38 and 11.85% sulphur, compared with a calculated value of 11.60%. The method therefore cannot be recommended for such small amounts of sulphur.

Acknowledgment

The authors are grateful to Dr. *K. Lidèn*, Associate Professor of radiological physics at the University of Lund for assistance with the radioactive measurements.

Summary

This method involves the combustion of the sulphur-containing compound in a stream of oxygen and the absorption of the sulphur oxides

formed on a silver gauze at 500–700° C. Ag_2SO_4 is formed quantitatively. It is extracted with water and determined by titration. The method possesses one systematic error: it was found that heating silver gauze alone under the conditions existing in an analysis (500–700° C, 30 minutes) resulted in the formation of extractable Ag^+, independent of whether the gauze was heated in oxygen, nitrogen or a vacuum. Using ^{35}S, it has however been shown that, with sample weights corresponding to ca. 1 mg S, two extractions, each using 12 ml water, yielded 99.3–99.5% of the silver sulphate formed.

The following procedure is recommended: a silver gauze weighing only ca. 3 g is fully adequate for sample weights corresponding to ca. 1 mg S. After combustion, Ag^+ is extracted twice with 12 ml water and determined in the combined extracts by potentiometric titration using 0.01 *N* potassium iodide solution. Before each analysis, the gauze must be treated with KCN/Na_2CO_3 solution. Sulphure analyses have been performed satisfactorily for the past two years using this method.

Zusammenfassung

Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen im Sauerstoffstrom und Adsorption der Schwefeloxyde an Silberdrahtnetz bei 500 bis 700° C wird quantitativ Silbersulfat gebildet. Dieses wird mit Wasser extrahiert und maßanalytisch bestimmt. Das Verfahren ist mit einem systematischen Fehler behaftet. Es wurde nämlich gefunden, daß beim Erhitzen von Silberdrahtnetz allein unter den Bedingungen der Analyse (500 bis 700° C, 30 Minuten), gleichgültig, ob in Sauerstoff, Stickstoff oder im Vakuum, extrahierbare Silberionen entstehen. Mit Hilfe von ^{35}S konnte aber gezeigt werden, daß bei Einwaagen, die etwa 1 mg Schwefel entsprechen, zwei Extraktionen mit 12 ml Wasser 99,3 bis 99,5% des entstandenen Silbersulfates wiederfinden lassen.

Folgendes Verfahren wird empfohlen: Eine Silberdrahtnetzrolle von nur 3 g Gewicht genügt vollständig für Einwaagen, die etwa 1 mg Schwefel entsprechen. Nach der Verbrennung wird das ionisierte Silber zweimal mit je 12 ml Wasser extrahiert und in den vereinigten Extrakten potentiometrisch mit 0,01-n Kaliumjodidlösung titriert. Vor jeder Analyse muß die Drahtnetzrolle mit einer Kaliumcyanid-Sodalösung behandelt werden. Dieses Verfahren hat sich für Schwefelbestimmungen durch zwei Jahre bewährt.

Résumé

Cette méthode comporte la combustion du composé soufré dans un courant d'oxygène et l'absorption des oxydes du soufre produits sur une toile d'argent à 500—700° C avec formation quantitative de Ag_2SO_4. Le sulfate d'argent est extrait à l'eau et dosé par titrage. La méthode est entachée d'une erreur systématique: Il a été établi qu'en chauffant de la toile d'argent seule dans les mêmes conditions qu'au cours d'une analyse (500—700° C, 30 minutes) il apparaît des ions Ag^+ extractibles, indépendamment du fait que la toile ait été chauffée dans l'oxygène, l'azote ou le vide. Toutefois, l'emploi de ^{35}S a montré que pour des prises d'essai correspondant à environ 1 mg S, deux extractions dans 12 ml d'eau chacune fournissaient un rendement de 99,3 à 99,5% du sulfate d'argent formé.

Le mode opératoire suivant est recommandé: une toile d'argent pesant environ 3 g convient parfaitement pour des prises d'essai correspondant à environ 1 mg S. Après combustion, on extrait Ag^+ avec deux fois 12 ml d'eau et on le dose dans la totalité des eaux par titrage potentiométrique avec une solution 0,01 *N* d'iodure de potassium. Avant chaque détermination, la toile doit être traitée par une solution de KCN/Na_2CO_3. Depuis deux années, cette méthode a permis d'obtenir des analyses de soufre satisfaisantes.

Literature

[1] e. g. *J. A. Kuck* and *Elisabeth C. Grim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 201.

[2] *M. Dennstedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1590 (1897).

Mikroanalytisches Laboratorium, Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví, ČSR.

Über die Wahl der Lösungsmittelsysteme bei der papierchromatographischen Trennung organischer Verbindungen

XXI. Mitteilung über die Identifizierung organischer Verbindungen[1]

Von

J. Gasparič und M. Večeřa

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Mai 1957)

Wir sind der Meinung, daß bisher die Lösungsmittelsysteme für die papierchromatographische Trennung organischer Verbindungen nicht immer rationell und systematisch gewählt wurden und daß oft von „bewährten" Lösungsmittelsystemen Gebrauch gemacht wurde, weil diese bei anderen Stoffklassen gute Dienste geleistet haben. Diese Sachlage ist begreiflich; denn die Theorie der Papierchromatographie, die das Verhalten der Verbindungen auf den Chromatogrammen erklären könnte, wurde wenig bearbeitet, da man mit der Papierchromatographie vor allem praktische Zwecke verfolgte.

Wir hatten seit einigen Jahren täglich Gelegenheit, verschiedenste Verbindungen und Gemische zu chromatographieren und einige Methoden auszuarbeiten[1–11]. In der vorliegenden Mitteilung wollen wir einige unserer Erfahrungen und Ansichten über die Wahl der Lösungsmittelsysteme zusammenfassen. Diese Wahl braucht nicht empirisch durchgeführt zu werden, sondern kann auf Grund der Eigenschaften der zu trennenden Verbindungen und Kenntnis der wichtigsten Faktoren der Papierchromatographie rationell gelöst werden.

Unseren Erfahrungen nach ist es notwendig, das geeignetste Lösungsmittelgemisch immer von Fall zu Fall zu wählen, um die beste Trennung zu erzielen. Will man die Trennung mehrerer Substanzen durchführen, so muß ein Lösungsmittelsystem herangezogen werden, das die Trennung aller Komponenten ermöglicht, die dann auf dem Chromatogramm

gleichmäßig verteilt werden sollen. Als Beispiel könnte die Trennung von Benzidin, seiner vier Isomeren, von Hydrazobenzol und Azobenzol, die im Reaktionsgemisch nach der Benzidinumlagerung von Hydrazobenzol nachzuweisen sind[8], dienen (Tabelle 1). Wollen wir dagegen Spuren von Verunreinigungen (Nebenprodukte, Ausgangsstoffe) suchen, bevorzugen wir solche Systeme, in denen die Unterschiede zwischen den R_f-Werten möglichst groß sind. Das Hauptprodukt muß nämlich manchmal in einem mehr als hundertfachen Überschuß auf das Chromatogramm aufgetragen werden, um auch kleinste Mengen der Verunreinigungen erfassen zu können und es entsteht dann die Gefahr, daß dieses Quantum nicht mehr als runder Fleck wandert, sondern einen Streifen bildet. Wären die R_f-Unterschiede gering, wäre auch die Trennung hinfällig. Deshalb ist es vorteilhafter, wenn möglich ein System zu wählen, in dem die Hauptsubstanz mit der Lösungsmittelfront wandert, oder noch besser, am Start bleibt. Einen solchen idealen Fall stellt z. B. die Trennung von Kristallviolett und Michlerschem Keton (Ausgangsstoff bei der Synthese) dar. Im System Formamid-Cyklohexan hat das Keton einen R_f-Wert von 0.53 und durch seine Fluoreszenz im UV-Licht können bequem Mengen von weniger als 1 μg nachgewiesen werden. Der Farbstoff bleibt am Start, wo er einen unverschmierten Fleck bildet, auch wenn man einige 100 μg aufgetragen hat.

Tabelle 1. R_f-Werte der Produkte der Benzidinumlagerung[8] (System Formamid-Cyklohexan)

	R_f
Benzidin	0,02
Diphenylin	0,18
p-Semidin	0,33
o-Benzidin	0,57
o-Semidin	0,74
Hydrazobenzol	0,86
Azobenzol	0,96

Im Falle der Prüfung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone auf Reinheit (z. B. bei gravimetrischer Bestimmung von Carbonylverbindungen[12,13]) bleibt dagegen die Verunreinigung, das Sulfat des 2,4-Dinitrophenylhydrazins, am Start und ist von den Flecken der 2,4-Dinitrophenylhydrazone gut abgetrennt, denn diese bilden auch in größeren Konzentrationen runde Flecke[5].

Die Eigenschaften der zu trennenden Stoffe

Weiters müssen die Eigenschaften der chromatographierten Stoffe berücksichtigt werden. Diese sollen unter den gewählten Bedingungen des Verteilungsverfahrens stabil sein, dürfen nicht flüchtig sein und dürfen mit dem Lösungsmittel nicht in unerwünschte Reaktion treten. Unstabile oder flüchtige Stoffe chromatographieren wir nach Überführen in feste Derivate, wie im letzten Teil dieser Mitteilung erläutert wird.

Neue Faktoren werden eingeführt, wenn ionisierbare Verbindungen zu chromatographieren sind. Dieses Problem wurde an speziellen Bei-

spielen in den Arbeiten von *Lugg* und *Overell*[14], *Waldron-Edward*[15], *Munier*[16] und von uns[1] bearbeitet.

Chromatographieren wir starke Säuren, Basen oder ihre Salze, deren Ionen keiner Hydrolyse unterliegen, so werden auch dann gut ausgebildete Flecke erhalten, wenn man in neutralem wäßrigem Medium arbeitet. So können z. B. Naphthalinsulfosäuren im System tert. Butanol-n-Butanol-Wasser[17] und die Trialkylsulfoniumsalze im System n-Butanol-Wasser gut chromatographiert werden.

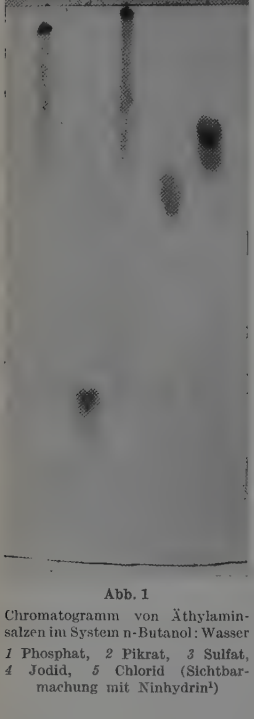


Abb. 1
Chromatogramm von Äthylaminsalzen im System n-Butanol: Wasser
1 Phosphat, *2* Pikrat, *3* Sulfat, *4* Jodid, *5* Chlorid (Sichtbarmachung mit Ninhydrin[1])

Schwache Säuren und Basen sind unter diesen Bedingungen kaum dissoziiert, bilden auch mit reaktiven Lösungsmittelsystemen keine Salze und können deshalb auch ohne irgendwelche Komplikationen in neutralen Systemen chromatographiert werden. So bildet Harnstoff ($pK = 14$) im System Äthanol-Methanol-Wasser[18] sowie im Butanol-Essigsäure-Wasser-Gemisch (4 : 1 : 2)[19] einen runden Fleck.

Komplizierter ist das Verhalten der Säuren und Basen mittlerer Stärke. *Munier*[16] hat gezeigt, daß für Basen vom pK 3 bis 12 ein bestimmtes p_H des Lösungsmittels nötig ist, um runde Flecke und von der Konzentration unabhängige R_f-Werte zu erhalten und hat empfohlen, die Alkaloide auf mit Pufferlösungen vorbehandelten Papieren zu chromatographieren oder die Papiere mit Neutralsalzen zu imprägnieren und in die mobile Phase die Säure mit demselben Anion wie das Neutralsalz zu geben.

Dasselbe Problem hatten wir bei der Chromatographie der Salze aliphatischer Amine zu lösen. Bei der Chromatographie der Hydrochloride der Alkylamine[1] in einem neutralen Lösungsmittelsystem (n-Butanol-Wasser) wandern beide Ionen dieser Salze zusammen, wie wir durch Sichtbarmachung sowohl der Amine wie der Chlorionen nachgewiesen haben. Das Kation wird aber dabei teilweise nach folgender Gleichung hydrolysiert:

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftarrows RNH_2 + H_3O^+.$$

Da aber das Alkylamin in der mobilen Phase besser löslich ist und deshalb schneller wandert, wird das Gleichgewicht dieser Reaktion fortwährend

nach rechts verschoben und nach bestimmter Zeit werden beide Produkte der Hydrolyse getrennt wandern. Auch die Zellulose kann das Gleichgewicht durch Bindung von Wasserstoffionen verschieben. In Abb. 1 wird gezeigt, daß unter diesen Bedingungen (neutrales Medium) die

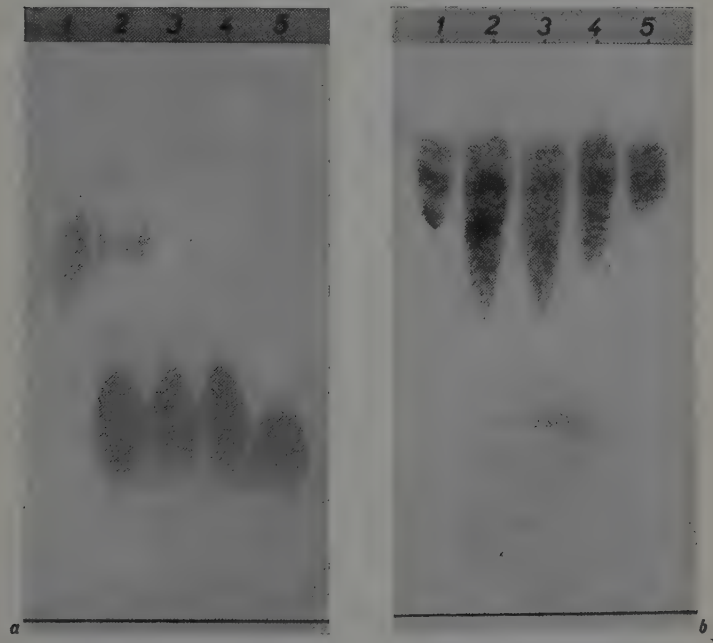


Abb. 2 *a*, *b*. Chromatogramm von Alkylaminhydrochloriden im System n-Butanol : Essigsäure : Wasser 4 : 1 : 5

a Sichtbarmachung der Amine mit Ninhydrin[1], *b* Sichtbarmachung der Chloride mit $AgNO_3$ und Na_2S[1], *1* 20 μg Methylamin-HCl, *2* 20 μg Methylamin-HCl und 60 μg n-Butylamin-HCl, *3* 60 μg, *4* 40 μg, *5* 20 μg n-Butylamin-HCl

R_f-Werte der Amine und die Form ihrer Flecke durch die Anionen beeinflußt werden. Die Abb. 2*a* und *b* zeigen eine andere Komplikation, die neben dem Einfluß der Anionen bei der Anwendung des oft benutzten „Partridge-Gemisches" (n-Butanol-Essigsäure-Wasser 4 : 1 : 5) entsteht. Wenn man nämlich einen Überschuß von n-Butylaminhydrochlorid neben wenig Methylaminhydrochlorid chromatographiert, können die Anionen (die sich vom Start als lange Streifen hinziehen, deren Länge von der Konzentration abhängt) eine Deformierung des Methylaminfleckes herbeiführen. Diese Komplikationen sind gewissermaßen denen der Papierchromatographie anorganischer Salze sehr ähnlich[20, 21].

Bei den aliphatischen Aminen konnten wir alle diese Komplikationen dadurch beseitigen, daß wir diese Verbindungen auf mit Kaliumchlorid imprägnierten Papieren chromatographierten und n-Butanol gesättigt mit einer gesättigten KCl-Lösung als mobile Phase benützten[1] (Abb. 3*a*, *b*).

Abb. 3 *a*, *b*. Chromatogramme von Alkylaminsalzen. Papier imprägniert mit KCl, mobile Phase n-Butanol ges. mit konz. KCl-Lösung
a Äthylaminsalze: *1* Phosphat, *2* Pikrat, *3* Sulfat, *4* Jodid, *5* Chlorid; *b* Hydrochloride der Amine: *1* Methylamin, *2* Äthylamin, *3* Gemisch von Methyl- bis n-Butylaminen, *4* n-Propylamin, *5* n-Butylamin

Bei der Chromatographie der Alkylisothiuroniumsalze war es möglich, die Einflüsse der Anionen durch einen größeren Säure- und Wassergehalt zu beseitigen, was aus dem Vergleich unserer Methode[2] und der von *Horák*[22] ersichtlich ist. Im Falle der Alkaloide konnten *Kuffner* und *Schick*[23] die Einflüsse der Anionen dann beseitigen, wenn sie als Entwicklungsphase Neutralsalzlösungen benutzten.

Wir wollen an dieser Stelle noch darauf aufmerksam machen, daß wir in manchen Fällen die Dissoziation beliebig beeinflussen können:

für den gegebenen Fall können wir dann die geeignetsten Bedingungen wählen. Man kann z. B. aromatische Amine in neutralen, nicht wäßrigen Systemen als ganze Moleküle chromatographieren, oder in wäßrigen, sauren Systemen in Salze überführen und als deren Ionen wandern lassen. Nicht flüchtige aliphatische Carbonsäuren können in Gegenwart flüchtiger Säuren (schwefelige Säure[24]) als undissoziierte Molekel wandern, in ammoniakalischen Systemen wandern sie als dissoziierte Salze[25].

Durch Dissoziation können natürlich auch die Löslichkeitsverhältnisse beeinflußt, das heißt die Wasserlöslichkeit vergrößert werden. Wenn dann zwei Verbindungen mit verschiedenen Dissoziationskonstanten anscheinend nicht gut trennbar sind, so ist es vorteilhaft, bei einem solchen p_H zu arbeiten, bei dem die eine Verbindung schon dissoziiert ist und die andere nicht, wodurch die R_f-Werte beeinflußt werden und gute Trennung erzielt wird. Als Beispiel siehe die Sulfonamide[26] und auch die Trennung von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren[27] (S. 85).

Die Wahl der Lösungsmittelsysteme

Die Theorie der Chromatographie ist kompliziert[28] und es gibt zahlreiche Faktoren, die das Verhalten der Verbindungen beeinflussen können. Nach unseren Erfahrungen hat sich bei der Wahl des geeignetsten Lösungsmittelsystems am besten bewährt, sich stets nach den Löslichkeitseigenschaften der zu trennenden Stoffe zu richten und dabei auch deren chemische Eigenschaften sowie die der Lösungsmittel zu berücksichtigen. Vor allem sollen die zu chromatographierenden Stoffe in der stationären Phase sehr gut, in der mobilen dagegen weniger löslich sein. Wo möglich suchen wir solche Systeme, mit denen wir nicht nur gute Trennungen, sondern auch runde Flecke erzielen, deren R_f-Werte von der Konzentration, der Temperatur und der Gegenwart anderer Verbindungen unabhängig sind. Es sei noch bemerkt, daß wir manchmal eine Verbesserung der Trennung und der Flecke durch die Benützung eines anderen Papieres oder einer anderen Technik (z. B. durch langsameren Durchlauf des Lösungsmittels) erzielen können.

Es stehen dreierlei Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Wasser als stationäre Phase. Diese Methoden sind die bequemsten, da man meistens nicht gezwungen ist, das Papier vorzubehandeln; sie werden für in Wasser gut lösliche Verbindungen verwendet. Man chromatographiert in neutralem, saurem oder basischem Medium. Basisches oder saures Medium wird dann gewählt, wenn die Substanz in Wasser wenig löslich oder gar unlöslich ist, durch eine Base oder Säure aber in ein wasserlösliches Salz übergeführt wird (Gegenwart flüchtiger Säuren oder Basen). Im Gegensatz dazu werden stärkere Basen und Säuren dem Lösungsmittelsystem zugesetzt, wenn man Dissoziation und Hydrolyse

zurückdrängen will. In manchen Fällen ist das Verhalten der Verbindungen am Chromatogramm, wie wir oben gezeigt haben, sehr von dem p_H abhängig, so daß es vorteilhafter ist, das Papier mit Pufferlösungen vorzubehandeln[26,29] oder die Pufferlösungen der mobilen Phase zuzusetzen. Auch neutrale Salze werden zum Imprägnieren benutzt. Man kann auch in Anwesenheit solcher Stoffe chromatographieren, die eine oder mehrere von den zu trennenden Verbindungen in ein unlösliches Salz überführen und so eine gute Abtrennung ermöglichen (siehe z. B. die Trennung von Brucin und Strychnin in Anwesenheit von Kaliumcyanoferrat(II) und Salzsäure[30]).

Als mobile Phase kann man dann von jedem, auch von mit Wasser mischbarem Lösungsmittel Gebrauch machen. Wählt man einen Alkohol als bewegliche Phase, ist der R_f-Wert von der Art des Alkohols, seiner Kohlenstoffatomanzahl und Polarität abhängig, wie in der Tabelle 2

Tabelle 2. R_f-Werte des Äthylaminhydrochlorids[1]
(System Alkohol : Essigsäure : Wasser 85 : 10 : 5)

Alkohol	C-Anzahl	ε*	R_f
Methylalkohol	1	31,2	0,91
Äthylalkohol	2	25,8	0,85
n-Propylalkohol	3	22,2	0,76
Isopropylalkohol	3	26,0	0,85
n-Butylalkohol	4	19,0	0,45
n-Amylalkohol	5	15,9	0,18

* ε = Dielektrizitätskonstante.

gezeigt wird. Das Äthylamin wurde in Form seines Hydrochlorids im System Alkohol-Essigsäure-Wasser (85 : 10 : 5)[1] chromatographiert. Mit wachsender Kohlenstoffatomanzahl sinkt der R_f-Wert merklich. Beim Isopropylalkohol entscheidet aber seine Polarität und seine Eigenschaften nähern sich denen des Äthylalkohols.

2. Nicht wäßrige, polare, stationäre Phase (Formamid, Dimethylformamid, Acetamid, Propylenglykol, N-Methylformanilid, Methanol). Als Entwicklungsphase benützt man Hexan, Cyklohexan oder Dekalin. beim Formamid auch Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform. Äther oder Äthylacetat, also ein Lösungsmittel, das mit der stationären Phase nicht vollkommen mischbar ist. Wählt man Formamid als stationäre Phase, so werden die R_f-Werte der genannten Lösungsmittel vom Hexan zum Äthylacetat hin vergrößert. Als Beispiel siehe die Phenole in der Tabelle 3. Wären die R_f-Werte im System Formamid-Cyklohexan noch zu hoch, erzielt man eine R_f-Minderung durch Anwendung einer stationären Phase, in der die zu chromatographierende Verbindung besser löslich ist (z. B. Dimethylformamid anstatt Formamid — s. Tabelle 4).

Tabelle 3. R_f-Werte verschiedener Phenole

Phenol	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Phenol	0,09	0,67	0,68	0,82	0,90	—	—	—
Brenzcatechin	0	0,08	0,12	0,53	0,81	0,71	0,87	0,75
Resorcin	0	0,01	0,02	0,38	0,82	0,54	0,88	0,6
Hydrochinon	0	0	0,01	0,32	0,75	0,43	0,86	0,45
Pyrogallol	0	0	0	0,12	0,60	0,31	0,71	0,19
Phlorogluzin	0	0	0	0,04	0,55	0,18	0,69	0,095
Hydroxyhydrochinon	0	0	0	0,07	0,56	0	—	0

I R_f-Werte im System Formamid-Cyklohexan.
II R_f-Werte im System Formamid-Benzol.
III R_f-Werte im System Formamid-Chloroform.
IV R_f-Werte im System Formamid-Chloroform : Äthylacetat (1 : 1).
V R_f-Werte im System Formamid-Äthylacetat.
VI R_f-Werte im System n-Butanol : Benzol (1 : 9) ges. mit Wasser[31].
VII R_f-Werte im System n-Butanol : Essigsäure : Wasser (4 : 1 : 5)[32].
VIII R_f-Werte im System Isoamylalkohol : Xylol (2 : 8) ges. mit Wasser[33].

Tabelle 4. R_f-Werte der isomeren Benzidine

	I	II	III	IV	V
Benzidin	0,00	0,02	0,28	0,28	0,68
Diphenylin	0,01	0,18	0,50	0,50	0,76
o-Benzidin	0,10	0,57	0,53	0,53	0,61
p-Semidin	0,02	0,33	0,39	0,39	0,68
o-Semidin	0,12	0,74	0,18	0,18	0,20

I R_f-Wert im System Dimethylformamid-Cyklohexan.
II R_f-Wert im System Formamid-Cyklohexan[4].
III R_f-Wert im System Paraffinöl-Wasser.
IV R_f-Wert im System Paraffinöl-Wasser (in der Atm. von Ammoniak).
V R_f-Wert im System α-Bromnaphthalin-2% Essigsäure.

3. Umgekehrte Phasen. Als stationäre Phase dient ein nicht polares Lösungsmittel, wie Paraffinöl, Silikonöl, Petroleum, α-Bromnaphthalin, Olivenöl usw. Als mobile Phase werden Wasser, wäßrige Alkohole, Alkohole, wäßrige Essigsäure, Dimethylformamid, Formamid usw. benutzt. Wie dann eine R_f-Wert-Vergrößerung oder Herabsetzung durch Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase erzielt wird, ist aus den Abbildungen 4*a*, *b* ersichtlich[34].

Ist eine Verbindung in Wasser ungenügend löslich oder unlöslich, so benützen wir die Methode 2 oder 3. Gewöhnlich benützen wir für polare Stoffe eine polare stationäre Phase (2), für nicht polare Verbindungen die Methode 3. Es sei noch bemerkt, daß für manche Stoffe beide, ja sogar alle drei hier genannten Möglichkeiten anwendbar sind. Es hängt dann von dem Ziel der Trennung ab, das wir verfolgen, welche von den

Methoden sich am besten bewährt. Die Unterschiede dieser Methoden sowie ihre Vor- oder Nachteile ergeben sich aus den praktischen Beispielen, die im folgenden diskutiert werden*.

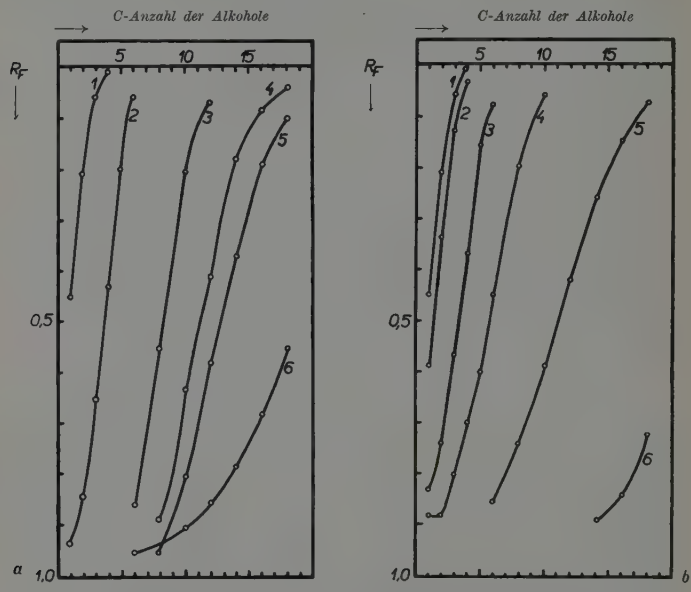


Abb. 4 *a, b*. Trennungsmöglichkeiten der 3,5-Dinitrobenzoesäureester der aliphatischen Alkohole $C_1 - C_{18}$ auf mit Paraffinöl imprägnierten Papieren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der mobilen Phase

a Mobile Phase: Gemische von Wasser : Formamid : Methanol, *1* 100 : 0 : 0, *2* 50 : 50 : 0, *3* 0 : 100 : 0, *4* 0 : 40 : 60, *5* 0 : 20 : 80, *6* 0 : 0 : 100

b Mobile Phase: Gemische von Dimethylformamid : Wasser, *1* 0 : 100, *2* 30 : 70, *3* 50 : 50, *4* 70 : 30, *5* 90 : 10, *6* 100 : 0

In der Papierchromatographie werden auch auf andere Weise vorbehandelte Papiere verwendet, und zwar acetyliertes Papier[35,36], Carboxylpapier[37,38] mit Aluminiumoxyd[39], Wasserglas[40,41] oder Ionenaustauschern[42] imprägniertes Papier[43]. Solche Verfahren sind meistens mühsam und bringen nach unseren Erfahrungen bei der Papierchromatographie organischer Verbindungen nur in speziellen Fällen Vorteile, die der aufgewendeten Arbeit angemessen wären.

* Die in dieser Arbeit angeführten Beispiele wurden teilweise der Literatur entnommen, die übrigen sind unveröffentlichte Resultate aus unserer Praxis.

Trennung verschiedener Typen von Verbindungen

In der Praxis begegnen wir gewöhnlich vier Grundforderungen:

1. Trennung homologer Verbindungen;
2. Trennung isomerer Verbindungen;
3. Trennung von Stoffen verwandter Konstitution, die sich aber in dem Vorhandensein einer oder mehrerer Gruppen unterscheiden (z. B. p-Aminosalicylsäure und m-Aminophenol);
4. Trennung von Stoffen verschiedener Konstitution, die in einem Reaktionsgemisch vorkommen und nebeneinander nachzuweisen sind.

Homologe Verbindungen sind gewöhnlich gut trennbar. Wenn ein polares Lösungsmittel als stationäre Phase verwendet wird, hat das Glied mit der kleinsten Anzahl von C-Atomen den kleinsten R_f-Wert. Bei umgekehrten Phasen ist auch die Reihenfolge ganz umgekehrt und das Glied mit der kleinsten Anzahl der C-Atome hat den größten R_f-Wert. Durch Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase kann man dann eine Verkürzung oder Vergrößerung des R_f-Wertes erzielen (Tabellen 5, 6, Abb. 4*a*, *b*), in keinem Falle ist es aber möglich, die Reihenfolge der Verbindungen zu ändern.

Tabelle 5. R_f-Werte der 3,5-Dinitrobenzoesäureester

Ester	I	II	III	IV	V
Methyl-	0,65	0,17	0,33	0,24	0,27
Äthyl-	0,55	0,23	0,57	0,39	0,37
n-Propyl-	0,45	0,27	0,73	0,46	0,47
n-Butyl-	0,31	0,30	0,83	0,57	0,55

I R_f-Werte im System Petroleum-80% Methanol.
II R_f-Werte im System N-Methylformanilid-Dekahydronaphthalin.
III R_f-Werte im System Dimethylformamid-Cyklohexan[7].
IV R_f-Werte im System Methanol-Heptan[44].
V R_f-Werte im System Methanol-Heptan[45].

In der Abb. 5 wird gezeigt, wie sich die R_f-Werte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone aliphatischer Aldehyde und Ketone im System Dimethylformamid-Cyklohexan mit zunehmendem Gehalt an Benzol in Cyklohexan ändern. Die Reihenfolge der Glieder der homologen Reihe ändert sich dabei nicht. Bei den cis- und trans-Isomeren des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des Furfurols ist aber die R_f-Wert-Erhöhung größer und daraus kann sofort erkannt werden, daß diese Verbindung nicht der homologen Reihe angehört[5].

Es muß jedoch betont werden, daß es gewöhnlich nicht möglich ist, ein einziges Lösungsmittelsystem zu finden, in dem alle Glieder einer

homologen C_1—C_{20}-Reihe vollkommen getrennt würden; wie man dann die Zusammensetzung der beiden Phasen variieren muß, wollen wir an Beispielen zeigen.

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone aliphatischer Aldehyde bis C_6 sind im System Dimethylformamid-Dekalin gut trennbar. Die höheren Glieder dieser Reihe haben hohe R_f-Werte und trennen sich nicht. Wenn wir die Löslichkeit der 2,4-Dinitrophenylhydrazone in der stationären Phase durch Übergang von Dimethylformamid zu N-Methylformanilid vergrößern, werden die R_f-Werte herabgesetzt. Die niederen

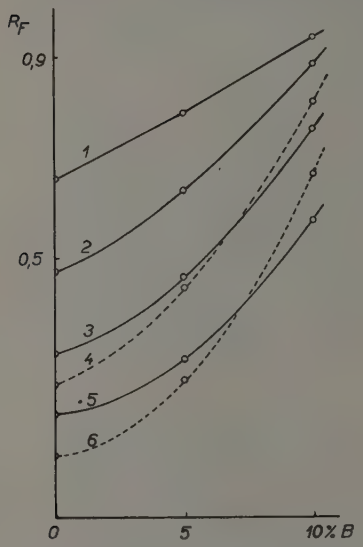


Abb. 5. Abhängigkeit der R_f-Werte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone aliphatischer Aldehyde und Ketone von dem Gehalt an Benzol in Cyklohexan (System: Dimethylformamid-Cyklohexan + Benzol)

1 Methyläthylketon, *2* Aceton, *3* Acetaldehyd, *4* Fural (cis-Form), *5* Formaldehyd, *6* Fural (trans-Form) %B = %Benzol in Cyklohexan

Tabelle 6. R_f-Werte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone aliphatischer Aldehyde[46]

Aldehyd	I	II
Formaldehyd	0,18	0,18
Acetaldehyd	0,28	0,23
Propionaldehyd ..	0,46	0,28
n-Butyraldehyd ..	0,60	0,33
n-Hexanal	0,75	—
n-Heptanal	0,83	—
n-Octanal.....	0,86	0,47
n-Decanal	0,92	0,54
n-Dodecanal	0,94	0,62

I R_f-Wert im System Dimethylformamid-Dekalin.
II R_f-Wert im System N-Methylformanilid-Dekalin.

Homologen sind jetzt zwar schlecht trennbar, dagegen ist die Methode zur Trennung der Glieder bis C_{14} geeignet (Tabelle 6)[46].

Auch durch Änderung der Löslichkeit der zu chromatographierenden Stoffe in der mobilen Phase kann man eine homologe Reihe am Chromatogramm sukzessiv trennen, wie wir an dem Beispiel der 3,5-Dinitrobenzoate aliphatischer Alkohole (C_1—C_{20}) zeigen konnten (Abb. 4*a*, *b*)[34].

Eine andere Trennungsmöglichkeit mehrerer Homologer bietet das Umkehren der Phasen. Wenn eine Verbindung in einem System den R_f-Wert = 1 hat und die Phasen nicht, wie bei den vorhergehenden Beispielen beschrieben wurde, geändert werden können, ist es gewöhnlich

besser, die Phasen umzukehren. Die 3,5-Dinitrobenzoate der aliphatischen Alkohole C_1—C_4 werden in Systemen mit einer polaren stationären Phase gut getrennt, für die höheren Glieder dieser Reihe ist es vorteilhafter, eine nicht polare stationäre Phase zu wählen (vgl. Tabelle 5 und Abb. 4*a*, *b*). Die aliphatischen Monocarbonsäuren sind z. B. gut als Ammonium-[47] oder Äthylammoniumsalze[48] chromatographierbar, die höheren Glieder dieser Reihe ab C_6 werden besser als freie Säuren auf umgekehrten Phasen chromatographiert[49], da sie z. B. in Petroleum sehr gut löslich sind.

Handelt es sich um Verbindungen mit wachsender Anzahl von OH-, SO_3H-, NH_2- und COOH-Gruppen, so gilt die Regel, daß der R_f-Wert stark herabgesetzt wird, wenn die stationäre Phase polar ist (Tabelle 3 und 7). Das ist selbstverständlich im Einklang mit den bekannten Regeln der Löslichkeit organischer Verbindungen[52,53].

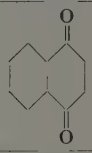
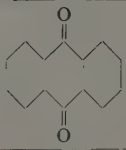
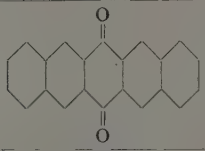
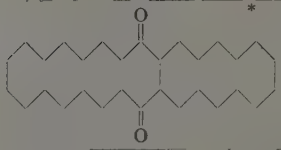
Tabelle 7. R_f-Werte der Naphthylamin- und Naphtholsulfonsäuren[50, 51]
(n-Butanol : Pyridin : Wasser, 3 : 1 : 1)

Säuren	R_f
Naphthylamin-1-trisulfonsäuren	0,00
-disulfonsäuren	0,04—0,08
-monosulfonsäuren	0,42—0,63
Naphthylamin-1	0,92
Naphthol-2-trisulfonsäuren	0,02
-disulfonsäuren	0,11—0,12
-monosulfonsäuren	0,66—0,80
Naphthol-2	0,93

In welcher Weise die Kondensation mit Benzolkernen das Verhalten von Chinonen im Chromatogramm beeinflußt, wird in der Tabelle 8 gezeigt. Im System α-Bromnaphthalin-70%ige Essigsäure wird mit steigender Benzolkernanzahl der R_f-Wert herabgesetzt, im System Dimethylformamid-Cyklohexan bilden zwar einige Chinone Streifen, doch ist ihr Verhalten sehr interessant. Den größten R_f-Wert hat das Anthrachinon; dieser vermindert sich sowohl zum Benzochinon, als auch zum Heptacenchinon.

Für die aliphatischen Isomeren (n- und iso-Verbindungen) werden zwar Unterschiede in den R_f-Werten angegeben, diese sind aber zu gering, um eine Trennung dieser Verbindungen zu ermöglichen. Als Beispiel führen wir hier die R_f-Werte des n- und Isopropylalkohols an, die in Form verschiedener Derivate von mehreren Autoren chromatographiert wurden (Tabelle 9). Bei den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen der aliphatischen Aldehyde und Ketone haben wir[5] (sowie andere Autoren[46]) gefunden, daß weder solche Verbindungen wie n- und Isobutyraldehyd oder Methyl-

Tabelle 8. R_f-Werte einiger Chinone

Chinon	I	II
	—	0,20
	0,60	0,40
	0,31	0,58 (Str.)
 *	0,12	0,52 (Str.)
 *	0,03	0
	0,47	0,10

I R_f-Wert im System α-Bromnaphthalin-70% Essigsäure.
II R_f-Wert im System Dimethylformamid-Cyklohexan.

* Herrn Priv.-Doz. Dr. *W. Ried*, Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., danken wir für Überlassung der beiden Präparate.

n-butyl- und Methylisobutylketon, noch die Aldehyde und Ketone mit gleicher Kohlenstoffatomanzahl (z. B. Propionaldehyd und Azeton, n-Butyraldehyd und Methyläthylketon) trennbar sind.

Tabelle 9. R_f-Werte des n- und Isopropylalkohols

Alkohol	I	II	III	IV	V	VI
n-Propyl-	0,57	0,42	0,48	0,46	0,73	0,45
Isopropyl-	0,58	0,35	0,47	0,51	0,76	0,48

I R_f-Wert der 3,6-Dinitrophthalate (n-Butanol-N Essigsäure)[54].
II R_f-Wert der 3-Nitrophthalate (Isoamylalkohol : Ammoniak : Wasser, 30 : 15 : 5)[55].
III R_f-Wert der Diphenate (Isoamylalkohol : Ammoniak : Wasser, 30 : 15 : 5)[55].
IV R_f-Wert der 3,5-Dinitrobenzoate (Methanol-Heptan)[44].
V R_f-Wert der 3,5-Dinitrobenzoate (Dimethylformamid-Cyklohexan).
VI R_f-Wert der 3,5-Dinitrobenzoate (Petroleum-80% Methanol).

Bei den Verbindungen, die eine gleiche Anzahl von Methylengruppen am Benzolkern, Stickstoff oder Schwefel gebunden haben, sind die Unterschiede in den R_f-Werten aus den Tabellen 10 bis 12 ersichtlich. Bei den an Benzolkern gebundenen Alkylgruppen ist ihre gegenseitige

Tabelle 10. R_f-Werte einwertiger Phenole

Phenol	I	II	III	IV	V	VI
Phenol	0,12	0,32	0,23	—	—	0,23
o-Kresol	0,30	0,58	0,59	0,49	0,33	0,43
m-Kresol	0,19	0,46	0,41	0,27	0,31	0,43
p-Kresol	0,19	0,44	0,38	0,30	0,31	0,89
o-Äthylphenol	0,55	0,76	—	—	0,53	0,75
m-Äthylphenol	0,37	0,63	—	—	0,49	0,76
p-Äthylphenol	0,35	0,61	—	—	0,49	0,95
2,3-Dimethylphenol	0,40	0,68	—	—	0,44	—
2,4-Dimethylphenol	0,40	0,69	—	—	0,48	0,99
2,5-Dimethylphenol	0,42	0,69	—	—	0,47	0,66
2,6-Dimethylphenol	—	—	—	—	0,51	0,48
3,4-Dimethylphenol	0,25	0,41	—	—	0,41	0,94
3,5-Dimethylphenol	0,30	0,46	—	—	0,46	0,85

I R_f-Wert im System Formamid-Cyklohexan[58].
II R_f-Wert im System Formamid-Cyklohexan : Pyridin (25 : 1)[56].
III R_f-Wert im System Cyklohexan : Chloroform : Äthanol (27 : 3 : 0,6)[57].
IV R_f-Wert im System Benzol : Cyklohexan (1 : 12)[58].
V R_f-Wert der Aryloxyessigsäuren im System Isoamylalkohol : konz. Ammoniak : Wasser (30 : 15 : 5)[59].
VI R_f-Wert der Azofarbstoffe (gekuppelt mit diazot. Sulfanilsäure) im System sek. Butanol-2% Sodalösung[60,61].

Tabelle 11. R_f-Werte N-alkylierter Verbindungen

Alkyle	I	II	III	IV	V	VI
Methyl-	0,34	0,14	0,11	0,53	—	0,11
Dimethyl-	0,28	0,18	0,59	0,48	—	0,53
Äthyl-	0,38	0,32	0,27	0,40	0,29	0,25
Diäthyl-	0,57	0,54	0,88	0,26	0,71	0,75

I R_f-Wert der Hydrochloride aliphatischer Amine im System *n*-Butanol : Essigsäure : Wasser (4 : 1 : 5)[62].
II R_f-Wert der Salze aliphatischer Amine auf Papieren imprägnierten mit KCl (n-Butanol ges. mit konz. KCl-Lösung)[1].
III R_f-Wert der 3,5-Dinitrobenzamide im System Formamid-Cyklohexan : Benzol (1 : 1)[1, 9].
IV R_f-Wert der 2,4-Dinitrodiphenylamine (Silikonöl-Methanol : Chloroform : Wasser, 10 : 10 : 6)[63].
V R_f-Wert der 2,4-Dinitrodiphenylamine (Formamid-Cyklohexan).
VI R_f-Wert der alkylierten Benzidine (Dimethylformamid-Cyklohexan)[10].

Stellung entscheidend, wobei aber die R_f-Werte von Verbindungen mit gleicher C-Atomanzahl immer innerhalb bestimmter Grenzen liegen (Tabelle 13). Bei der Substitution am Stickstoffatom (Tabelle 11) ist die Frage von Bedeutung, ob ein nicht substituiertes Wasserstoffatom am Stickstoff gebunden bleibt, das dann intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht oder der Verbindung einen mehr polaren Charakter gibt. Am Beispiel der Sulfilimine[11] kann gezeigt werden, daß es keine wichtige Rolle spielt, ob beide oder nur ein S-Alkyl vergrößert wird, da hier der Charakter des Moleküls nicht grundsätzlich geändert wird und die Metameren gleiche R_f-Werte haben.

Tabelle 12. R_f-Werte einiger S,S-Dialkyl-p-nitrobenzensulfonylsulfilimine[11]

Dialkyl	I	II
Di-n-propyl-	0,40	—
Äthyl-n-butyl-	0,39	—
Äthyl-isobutyl-	0,38	—
n-Propyl-isopropyl-	0,39	—
Diisopropyl-	0,38	—
Methyl-n-butyl-	—	0,52
Äthyl-n-propyl-	—	0,52
Äthyl-isopropyl-	—	0,52

I R_f-Werte im System Formamid-Benzol : Cyklohexan (3 : 2).
II R_f-Werte im System Formamid-Benzol.

Das Verhalten der aromatischen Isomeren bei der Papierchromatographie wird durch mehrere Faktoren beeinflußt. So spielen hier eine wichtige Rolle die gegenseitige Stellung der Gruppen und ihre Polarität[64, 65], die Möglichkeit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung[66], die Dissoziation, Wechselwirkung der zu chromatographierenden Stoffe mit dem Lösungsmittel u. a. Durch Umkehrung der Phasen wird auch die Reihenfolge der Isomeren auf dem Chromatogramm umgekehrt (s. Nitro-

aniline, Tabelle 14), wenn durch Benützung dieser Lösungsmittel nicht neue Faktoren eingeführt wurden. In der Abb. 6 wird gezeigt, wie die richtige Wahl der mobilen Phase die Trennung der isomeren Nitroaniline

Tabelle 13. R_f-Werte der Aryloxyessigsäuren[59]

(Isoamylalkohol:Ammoniak:Wasser, 30 : 15 : 5)

Substitution der Phenole	R_f
Unsubstituiert	0,17
Mit 1 C-Atom	0,31—0,33
Mit 2 C-Atomen ...	0,44—0,53
Mit 3 C-Atomen ...	0,55—0,66
Mit 4 C-Atomen ...	0,65—0,70
Mit 5 C-Atomen ...	0,70

Tabelle 14. R_f-Werte der isomeren Nitroaniline

Nitroanilin	I	II	III
o-	0,20	0,82	0,14
m-	0,06	0,73	0,21
p-	0,01	0,43	0,28

I R_f-Werte im System Formamid-Cyklohexan.
II R_f-Werte im System Formamid-Benzol.
III R_f-Werte auf acetyliertem Papier[36].

ermöglicht. Belehrend ist auch das Beispiel der alkylierten Benzidine[10] (Tabelle 15). Im System Dimethylformamid-Cyklohexan vergrößert sich der R_f-Wert mit wachsender Anzahl der Methyl- oder Äthylgruppen, wobei die methylierten Derivate kleinere R_f-Werte besitzen. Bei umgekehrten Phasen (Paraffinöl-80% Methanol) ist die Reihenfolge vollkommen umgekehrt. Chromatographiert man dagegen mit umgekehrten Phasen in Gegenwart von Säure (α-Bromnaphthalin - 2%ige Essigsäure), haben wieder die tetraalkylierten Derivate die kleinsten R_f-Werte, die methylierten Benzidine jedoch kleinere R_f-Werte. Scheinbar vergrößern sich die R_f-Werte der äthylierten Derivate in saurem Medium als Folge der durch die Äthylgruppen vergrößerten Basizität des Stickstoffs.

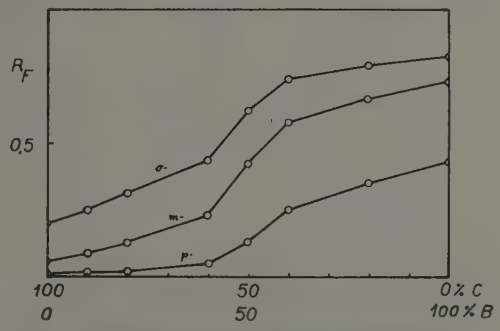


Abb. 6. *Rf*-Werte der isomeren Nitroaniline in Systemen Formamid-Cyklohexan + Benzol (C = Cyklohexan, B = Benzol)

Auch bei den Benzidinen und Semidinen kann man durch Änderung der Bedingungen der Papierchromatographie die Reihenfolge ändern und die Verbindungen in beliebiger Reihenfolge am Chromatogramm wandern lassen (Tabelle 4).

Ist man vor die Aufgabe gestellt, strukturell ähnliche Verbindungen zu chromatographieren, die sich durch den Gehalt an funktionellen

Gruppen unterscheiden, so muß man die Aufmerksamkeit gerade auf diese Gruppen und ihre Eigenschaften richten. Als Beispiele ziehen wir p-Aminosalicylsäure und m-Aminophenol sowie die Trennung von

Tabelle 15. R_f-Werte alkylierter Benzidine

Benzidin	I	II	III	IV
Trimethyl-	0,49	0,64	0,35	0,84
Tetramethyl-	0,25	0,28	0,79	0,94
Dimethyl-diäthyl-	0,48	0,17	0,86	0,95
Triäthyl-	0,74	0,32	0,75	0,90
Tetraäthyl-	0,70	0,09	0,92	0,97

I R_f-Werte im System α-Bromnaphthalin-2% Essigsäure.
II R_f-Werte im System Petroleum-80% Methanol.
III R_f-Werte im System Dimethylformamid-Cyklohexan.
IV R_f-Werte im System Formamid-Cyklohexan.

Naphthylamin- und Naphtholsulfonsäuren heran. Chromatographiert man im basischen Medium, so wird durch Dissoziation der Carboxylgruppe bei der p-Aminosalicylsäure die Löslichkeit in der wäßrigen Phase vergrößert, dadurch der R_f-Wert ziemlich herabgesetzt und m-Aminophenol

Tabelle 16

	I	II	III	IV
p-Aminosalicylsäure	0,05	0,06	0,22	0,82
m-Aminophenol	0,69	0,72	0,71	0,65
5-Aminosalicylsäure	0,07	0,07	0,27	0,36

I R_f-Wert auf Papieren imprägniert mit Natriumcarbonat (n-Butanol-Wasser)[67].
II R_f-Wert auf Papieren imprägniert mit Natriumhydrogencarbonat (n-Butanol-Wasser)[67].
III R_f-Wert im System n-Butanol : Ammoniak : Wasser (4 : 1 : 1).
IV R_f-Wert im System n-Butanol : Essigsäure : Wasser (4 : 1 : 5)[67].

wandert am Chromatogramm voraus. Arbeitet man in Gegenwart von Essigsäure, so wird der Einfluß der Carboxylgruppe beseitigt, die beiden Verbindungen wandern schnell und in umgekehrter Reihenfolge, da der Einfluß der inneren Wasserstoffbrückenbindung bei PAS in den Vordergrund tritt (Tabelle 16). Bei der 5-Aminosalicylsäure sind die Verhältnisse ähnlich.

In der Abb. 7 wird gezeigt, wie sich durch Imprägnieren des Papieres mit Natriumhydrogencarbonat die R_f-Werte der Naphthylamin- und Naphtholsulfonsäuren beeinflussen lassen[27]. Auf den imprägnierten Papieren haben die Naphthylaminsulfonsäuren größere R_f-Werte als an den nicht vorbehandelten; wahrscheinlich ist dies eine Folge der verminderten Löslichkeit in der wäßrigen Phase, die Natriumhydrogencarbonat enthält. Bei den Naphtholsulfonsäuren, bei denen die Alkalität

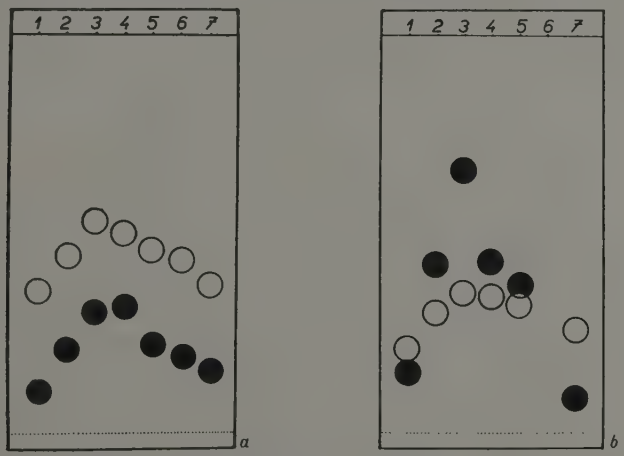


Abb. 7 *a*, *b*. Chromatogramme der Naphthylamin- (*a*) und Naphthol-sulfonsäuren (*b*) im System n-Propanol-5% $NaHCO_3$-Lösung (2 + 1)

● Flecke auf nicht imprägnierten Papieren, ○ Flecke auf imprägnierten Papieren ($KHCO_3$)

a Naphthylaminsulfonsäuren: *1* 1,2-, *2* 1,3-, *3* 1,4-, *4* 1,5-, *5* 1,6-, *6* 1,7-, *7* 1,8-; *b* Naphtholsulfonsäuren: *1* 1,2-, *2* 1,3-, *3* 1,4-, *4* 1,5-, *5* 1,6-, *6* 1,7-, *7* 1,8-

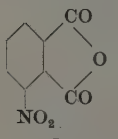
des Papieres hinreicht, kann dagegen eine merkbare Herabsetzung der R_f-Werte hervorgerufen werden. Es wurde beobachtet, daß diese Herabsetzung der R_f-Werte bei denjenigen Naphtholsulfonsäuren stattfindet, deren pK_2-Werte kleiner sind als 9,2. Bei den 1,2- und 1,8-Naphtholsulfonsäuren zeigt sich im Gegensatz dazu wieder der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung im Sinne einer Erhöhung der R_f-Werte.

Wenn man Stoffe verschiedener Konstitution zu trennen hat, ist es gewöhnlich sehr zweckmäßig, die Unterschiede in ihrer Konstitution zur Trennung auszunützen und die Verbindungen in der entsprechenden Reihenfolge am Chromatogramm wandern zu lassen. Auch hier muß man natürlich von Fall zu Fall die Bedingungen wählen. Als Beispiel können das schon erwähnte Kristallviolett und das Michlersche Keton dienen.

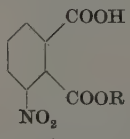
Die Chromatographie der Derivate

Flüchtige oder unbeständige Verbindungen werden in Form fester Derivate chromatographiert. Aus einer großen Anzahl zu diesem Zweck schon beschriebener Derivate ist es notwendig, solche rationell auszuwählen, die die im folgenden angeführten Eigenschaften besitzen. Vor allem müssen sie solche Gruppen enthalten, die eine bequeme Sichtbarmachung der Flecke am Chromatogramm ermöglichen oder — noch vorteilhafter — die farbig sind oder intensiv fluoreszieren. Die Reaktion, die zur Herstellung der Derivate benutzt wird, muß natürlich mit allen in Frage kommenden Verbindungen eindeutig und quantitativ verlaufen. Auch ist es vorteilhaft, wenn die Reaktion eine Isolierung, z. B. aus verd. wäßrigen Lösungen ermöglicht (2,4-Dinitrophenylhydrazin[5], 3,5-Dinitrobenzoylchlorid[7]).

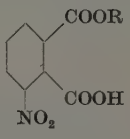
So ist z. B. für flüchtige aliphatische Alkohole die Reaktion mit 3-Nitrophthalanhydrid (I) nicht geeignet, da neben den Estern II, die als Hauptprodukt entstehen, auch die Ester III gebildet werden[55]. Diese können zwar durch Kristallisation entfernt werden, aber dadurch wird auch die Möglichkeit der Identifizierung kleiner Mengen anderer anwesenden Alkohole unmöglich. Daher ist die Reaktion mit Diphensäureanhydrid (IV)[55] oder 3,5-Dinitrobenzoylchlorid[7] viel vorteilhafter.



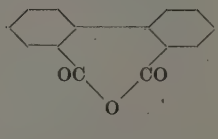
I



II



III



IV

Die geeignete Wahl der Derivate oder die Benützung solcher Derivate, die durch Einführung neuer Substituenten hergestellt wurden, bietet dem Chemiker die Möglichkeit, die Eigenschaften der neuen Körper zur Trennung auszunützen. Aus der Tabelle 11 ist ersichtlich, daß primäre und sekundäre Amine in Form ihrer 3,5-Dinitrobenzamide oder 2,4-Dinitrophenylderivate besser getrennt werden können, als in Form ihrer Salze, was vor allem das Vorhandensein oder die Abwesenheit des schwach sauren Wasserstoffs ermöglicht, wie übrigens schon diskutiert wurde (S. 82). Von großer Bedeutung ist hier die richtige Wahl der benutzten chromatographischen Methode. Zum Beispiel werden die primären und sekundären Amine als 3,5-Dinitrobenzamide sehr gut voneinander getrennt (Tabelle 11), wenn man von dem System Formamid-Cyklohexan Gebrauch macht. Die 2,4-Dinitrophenylderivate derselben Amine werden unter Benützung umgekehrter Phasen auch gut getrennt, jedoch mit kleineren R_f-Wert-Unterschieden (Tabelle 11). Die Voraussetzung, daß dieser Sachverhalt

nicht allein durch die Eigenschaften dieser Derivate verursacht wird, sondern durch die Unfähigkeit des benutzten Systems in intramolekulare Assoziation zu treten, haben unsere Versuche mit diesen Derivaten von Äthylamin und Diäthylamin im System Formamid-Cyklohexan bestätigt.

Tabelle 17. R_f-Werte der isomeren Toluidine

Toluidine	I	II	III	IV
o-	0,85	0,11	0,50	0,05
m-	0,84	0,17	0,13	0,10
p-	0,75	0,22	0,28	0,10

I R_f-Wert im System n-Butanol-25% Essigsäure[70].
II R_f-Wert im System Acetylpapier-Butylacetat : Pyridin : Wasser (1 : 5 : 10)[36].
III R_f-Wert der Bromderivate (Paraffinöl-Äthanol : Wasser : Essigsäure, 20 : 14 : 1)[68].
IV R_f-Wert der 3,5-Dinitrobenzamide (Formamid-Cyklohexan).

An dem Beispiele der isomeren Toluidine wollen wir zeigen, wie wichtig die richtige Wahl der Derivate für die Trennung ist. Die Tabelle 17 zeigt, daß die beste Trennung nach Überführen in Bromderivate nach *Latinák*[68] erzielt wird. Durch die Bromierung erzielt man nämlich merkliche Unterschiede in der Konstitution dieser verwandten Verbindungen. Die 3,5-Dinitrobenzamide, deren Bildung keine Strukturunterschiede unter diesen Verbindungen hervorruft und deshalb die Trennung der Isomeren nicht fördert, sind in diesem Falle ungeeignet. Dagegen werden im Falle von Anilin, N-Methyl- und N-Äthylanilin durch Überführung in 3,5-Dinitrobenzamide die Strukturunterschiede erhöht (vgl. mit aliphatischen Aminen, Tabelle 11), was zu einer besseren Trennung dieser Verbindungen führt (Tabelle 18).

Tabelle 18. R_f-Werte der 3,5-Dinitrobenzamide aromatischer Amine (Formamid-Cyklohexan)

Amin	R_f
Anilin	0,04
N-Methylanilin	0,28
N-Äthylanilin	0,53

Als weiteres Beispiel können die isomeren Methyl- und Äthylphenole dienen. Aus Tabelle 10 sehen wir, daß diese m- und p-Isomeren als solche oder nach Überführung in Aryloxyessigsäuren[59] nicht getrennt werden können. Als Azofarbstoffe[60,61] werden sie gut getrennt, weil bei der Kuppelung die m- und o-Isomeren in p-Stellung, die p-Isomeren in o-Stellung substituiert werden, was die Unterschiede in ihren Eigenschaften vergrößert.

Um eine gute Trennung von Anthracen und Phenanthren zu erzielen, muß ein anderer Weg beschritten werden. Diese Verbindungen sind

sowohl im System Dimethylformamid-Cyklohexan, als auch im System α-Bromnaphthalin-70%ige Essigsäure oder am acetylierten Papier[69] nicht trennbar. Nach der Oxydation mit Chromsäure, die quantitativ verläuft, werden die resultierenden Chinone in diesen Systemen bequem getrennt (Tabelle 8).

Zusammenfassung

An praktischen Beispielen wurde gezeigt, in welcher Weise die Trennung organischer Verbindungen mittels Papierchromatographie erzielt werden kann. Man ist nicht auf einige „bewährte" Lösungsmittel systeme allein angewiesen, sondern kann von Fall zu Fall systematisch neue und geeignete Systeme benützen. Es hat sich bewährt, sich nach den elementaren Löslichkeitsregeln für organische Stoffe zu richten, unter der Voraussetzung, daß die zu chromatographierende Verbindung in der stationären Phase gut, in der mobilen Phase dagegen weniger löslich ist. Durch Änderung der stationären Phase (Wasser, nicht wäßriges, polares Lösungsmittel, nicht polares Lösungsmittel) oder der Polarität und Zusammensetzung der mobilen Phase kann man das Wandern der Flecke am Chromatogramm beeinflussen, beliebige R_f-Werte erhalten und in vielen Fällen auch eine beliebige Reihenfolge der Verbindungen am Chromatogramm erzielen.

Da die Löslichkeit organischer Verbindungen von intermolekularen Kräften abhängig ist, erscheint das Problem im Zusammenhang mit strukturellen Einflüssen sehr kompliziert und muß für jeden Fall auf eigene Weise gelöst werden. Die Löslichkeitseigenschaften können weiter durch Benutzung reaktiver Lösungsmittel beeinflußt werden, die z. B. die Verbindungen in wasserlösliche Salze überführen können. Dabei ist an die möglichen Komplikationen, die bei ionisierbaren Verbindungen durch Dissoziation und Hydrolyse entstehen können, zu achten.

Von den Hauptfaktoren, die eine Trennung ermöglichen können, seien die folgenden erwähnt: funktionelle Gruppen, ihre Anzahl, Polarität, gegenseitige Stellung, bzw. ihre Basizität oder Azidität, C-Atomanzahl in homologen Verbindungen, inter- und intramolekulare Wasserstoffbindungen, sterische Faktoren u. a. Es ist dann von der Art des gewählten Lösungsmittelsystems abhängig, welche der genannten Faktoren im Vordergrund stehen und welche beseitigt werden.

Wenn die Löslichkeitsunterschiede der zu trennenden Stoffe zu gering sind, um gute Trennungen zu ermöglichen, ist es zweckmäßig, die Verbindungen in solche Derivate zu überführen, deren Strukturunterschiede größer sind.

Summary

Practical examples are given to show how organic compounds can be separated by means of paper chromatography. The operator is not limited to "tested" solvent systems, but can use new suitable systems as the occasion

demands. It has been found best to abide by the elementary rules of solubility of organic compounds, provided the compound to be chromatographed is quite soluble in the stationary phase but less soluble in the mobile phase. By altering the stationary phase (water, nonaqueous, polar solvent, nonpolar solvent) or the polarity and composition of the mobile phase, the migration of the stains in the chromatogram can be influenced, selected R_f-values can be obtained, and in many cases it is also possible to secure a desired succession of the compounds on the chromatogram.

Since the solubility of organic compounds depends on intermolecular forces, the problem in connection with structural influences appears very complicated and must be solved individually for each case. Moreover, the solubility characteristics can be affected by using reactive solvents; for instance, the compounds can be converted into water soluble salts. Under such circumstances, sight must not be lost of the complications which may arise because of the dissociation and hydrolysis of ionizable compounds. The following are among the chief factors, which may make a separation possible: functional groups, their number, polarity, relative position, their basicity or acidity, C-atom number in homologous compounds, inter- and intramolecular hydrogen bonds, steric factors, etc. It then depends on the type of solvent system selected, which of these factors are predominant and which can be neglected or eliminated.

If the solubility differences are too slight to permit good separations, the compounds to be separated should, if possible, be converted into derivatives whose structural differences are more pronounced.

Résumé

Des exemples pratiques montrent comment il est possible d'effectuer la séparation de combinaisons organiques par chromatographie sur papier. Il n'est pas uniquement fait appel à des systèmes de solvants «éprouvés» mais, dans certains cas, de nouveaux systèmes appropriés sont systématiquement utilisés.

Il s'est avéré satisfaisant de faire appel aux règles élémentaires de solubilité des substances organiques sous réserve que la combinaison à chromatographier soit suffisamment soluble dans la phase stationnaire et moins soluble dans la phase mobile. En faisant varier la phase stationnaire (eau, solvant non aqueux, solvant polaire, solvant non polaire) ou la polarité et la composition de la phase mobile, il est possible d'influencer la migration des taches du chromatogramme, d'obtenir des valeurs de R_f désirées et, dans de nombreux cas, d'obtenir les combinaisons dans un ordre déterminé sur le chromatogramme.

La solubilité des combinaisons organiques étant fonction des forces intermoléculaires il en résulte que le problème se complique considérablement dans la mesure où l'on considère les influences structurelles et que chaque cas particulier doit recevoir une solution qui lui est propre. Les propriétés de solubilité peuvent en outre être influencées par l'emploi de solvants réactifs qui peuvent transformer, par exemple les combinaisons en sels solubles dans l'eau. Il faut alors tenir compte des possibilités de complications qui peuvent apparaître par dissociation et hydrolyse des combinaisons ionisables.

Parmi les principaux facteurs qui permettent une séparation, il convient de mentionner les suivants: les groupes fonctionnels, leur nombre, leur polarité, leur position relative, ou encore leur acidité ou leur basicité, le nombre d'atomes de carbone de combinaisons homologues, les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, les facteurs stériques, etc. Suivant la nature

du système solvant choisi pourront alors varier les facteurs dont l'effet est prépondérant et ceux dont l'effet est nul. Lorsque les différences de solubilité des substances à séparer sont trop faibles pour permettre des séparations satisfaisantes, il est commode de transformer les combinaisons en dérivés dont les différences de structure soient plus importantes.

Literatur

[1] XX. Mitteilung: *M. Večeřa* und *J. Gasparič*, Chem. Listy im Druck.
[2] *M. Večeřa* und *J. Gasparič*, Chem. Listy **48**, 1360 (1954); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **19**, 1175 (1954).
[3] *M. Večeřa, J. Gasparič* und *J. Borecký*, Chem. Listy **49**, 706 (1955); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **20**, 1380 (1955).
[4] *J. Gasparič, J. Petránek* und *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1026.
[5] *J. Gasparič* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **51**, 287 (1957).
[6] *M. Večeřa, J. Petránek* und *J. Gasparič*, Chem. Listy im Druck.
[7] *M. Večeřa, J. Gasparič* und *A. Spěvák*, Chem. Listy im Druck.
[8] *M. Večeřa, J. Petránek* und *J. Gasparič*, Chem. Listy im Druck.
[9] *M. Večeřa* und *J. Gasparič*, Chem. and Ind. **1957**, 263.
[10] *J. Gasparič* und *M. Matrka*, Chem. Listy im Druck.
[11] *M. Večeřa* und *J. Petránek*, Chem. Listy im Druck.
[12] *E. Heuser*, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. II. Analytische Methoden. Stuttgart: Thieme. 1953. S. 457.
[13] *W. Schöniger, H. Lieb* und *K. Gassner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 434.
[14] *J. W. H. Lugg* und *B. T. Overell*, Nature **160**, 87 (1947); Australian J. Sci. Research Ser. A, **1**, 98 (1948).
[15] *D. M. Waldron-Edward*, Chem. and Ind. **1954**, 104.
[16] *R. Munier*, Bull. soc. chim. France **1952**, 852.
[17] *G. Spencer* und *V. Nield*, Chem. and Ind. **1956**, 922.
[18] *M. Hamada*, J. Chem. Soc. Japan **58**, 286 (1955).
[19] *S. Adachi*, Kagaku **23**, 582 (1953); zitiert nach Chem. Abstr. **48**, 12214 (1954).
[20] *G. Sommer*, Z. analyt. Chem. **147**, 241 (1955).
[21] *F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, J. V. Martin* und *C. J. Hardy*, J. Chem. Soc. London **1955**, 4332.
[22] *V. Horák*, Chem. Listy **48**, 1416 (1954).
[23] *F. Kuffner* und *K. Schick*, Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie **1954**, 2. Heft, S. 1.
[24] *K. Vas*, Acta Chimica [Budapest] **1**, 335 (1951).
[25] *A. G. Long, J. R. Quayle* und *R. J. Stedman*, J. Chem. Soc. London **1951**, 2197.
[26] *D. Rybář, B. Toušek* und *I. M. Hais*, Chem. Listy **48**, 1532 (1954).
[27] *J. Latinák* und *L. Skalický*, Chem. Listy **51**, 1598 (1957).
[28] *J. K. Carlton* und *W. C. Bradburry*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1069 (1956).
[29] *G. Wagner*, Pharmazie **9**, 123 (1954).
[30] *H. Griffon* und *C. Romano*, Ann. pharm. franç. **1952**, 497.
[31] *S. Fiker*, Pracovní lékařství **5**, 206 (1953).
[32] *K. Herrmann*, Pharm. Zentralhalle **95**, 56 (1956).
[33] *G. Wagner*, Arch. Pharmaz. **286**, 269 (1953).
[34] *J. Borecký*, Privatmitteilung.

[35] *J. V. Koštíř* und *K. Slavík*, Chem. Listy **44**, 17 (1950).
[36] *F. Micheel* und *H. Schweppe*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 53.
[37] *U. Ströle*, Z. analyt. Chem. **144**, 256 (1955).
[38] *T. Wieland* und *A. Berg*, Angew. Chem. **64**, 418 (1952).
[39] *I. E. Bush*, Nature **166**, 445 (1950).
[40] *J. G. Kirchner* und *J. G. Keller*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1867 (1950).
[41] *J. Černý*, Chem. Listy **49**, 1899 (1955).
[42] *T. R. E. Kressman*, Nature **165**, 568 (1950).
[43] *M. Lederer*, Analyt. Chim. Acta **12**, 142 (1955).
[44] *D. M. Meigh*, Nature **169**, 706 (1952).
[45] *F. E. Huelin* und *B. H. Kennett*, Chem. and Ind. **1956**, 715.
[46] *L. Horner* und *W. Kirmse*, Ann. Chem. **597**, 48 (1956).
[47] *F. Brown* und *L. P. Hall*, Nature **166**, 66 (1950).
[48] *B. Lindquist* und *T. Størgärds*, Acta Chem. Scand. **7**, 87 (1953).
[49] *H. P. Kaufmann* und *W. A. Nitsch*, Fette und Seifen **56**, 154 (1954).
[50] *J. Latinák*, Chem. Listy **48**, 843 (1954); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **20**, 1371 (1955).
[51] *J. Latinák*, Chem. Listy **48**, 1354 (1954); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **20**, 1371 (1955).
[52] *S. M. McElvain*, The Characterisation of Organic Compounds. New York: Macmillan. 1946. S. 44.
[53] *M. Jureček*, Organická analysa I. Praha: Nakladatelství ČSAV. 1955. S. 68.
[54] *T. Momose* und *A. Yamada*, J. Pharm. Soc. Japan **71**, 980 (1951).
[55] *A. Siegel* und *K. Schlögl*, Mikrochem. **40**, 383 (1953).
[56] *J. Franc*, Chem. Listy im Druck.
[57] *S. Hudeček*, Chem. Listy **49**, 60 (1955).
[58] *D. Schleede*, Brennstoff-Chemie **36**, 78 (1955).
[59] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochem. **40**, 202 (1953).
[60] *W. H. Chang*, *R. L. Hossfeld* und *W. M. Sandstrom*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5766 (1952).
[61] *R. L. Hossfeld*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 852 (1951).
[62] *W. Dihlmann*, Biochem. Z. **325**, 295 (1954).
[63] *I. M. Lockhart*, Nature **177**, 393 (1956).
[64] *J. Franc* und *J. Latinák*, Chem. Listy **49**, 317, 325, 328 (1955); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **20**, 817, 826, 830 (1955).
[65] *J. Franc* und *J. Jokl*, Chem. Listy **50**, 373 (1956).
[66] *H. Hoyer*, Kolloid-Z. **116**, 121 (1950); **121**, 121 (1951); **122**, 142 (1951); Z. Elektrochem. **54**, 413 (1950); Chem. Ber. **86**, 1016 (1953).
[67] *G. Wagner*, Pharmazie **8**, 1021 (1953).
[68] *J. Latinák*, Chem. Listy im Druck.
[69] *T. Wieland* und *W. Kracht*, Angew. Chem. **69**, 172 (1957).
[70] *J. Bertetti*, Ann. chim. **44**, 54 (1954).

Neunkircher Eisenwerk A. G., Hauptlaboratorium, Neunkirchen/Saar

Beiträge zur Spurenanalyse

I. Zur Spurenanalyse von Reinstaluminium und Aluminiumverbindungen

Von

O. G. Koch

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1957)

Das Aluminium weist mit zunehmendem Reinheitsgrad eine steigende Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit auf. Von dieser Tatsache macht man bei der Verwendung von Reinstaluminium für bestimmte Spezialzwecke Gebrauch, so z. B. in der Raketentechnik, wo aggressive Treibstoffe wie konz. Wasserstoffperoxyd[1] und konz. Salpetersäure in Aluminiumtanks transportiert werden.

Auch Verbindungen des Aluminiums mit hoher Reinheit, zu deren Darstellung vom Metall und seinen Salzen ausgegangen wird, kommt eine gewisse Bedeutung zu. Reinstes Aluminiumoxyd findet als Isolatormaterial in der Elektroindustrie Verwendung; daneben benötigt man es auch in der Chromatographie und als Katalysatorträger. Auch hier müssen die Reinheit der Ausgangs- und Endprodukte analytisch überprüft werden.

Die Bestimmung der Spurenbestandteile in Aluminium erfolgte vielfach ohne vorhergehende Anreicherung direkt in der Probe bzw. ihrer Lösung. So wurden z. B. die Elemente Cu, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Ni und Mg in Aluminium und seinen Legierungen durch direktes Abfunken von Aluminiumelektroden unter Anwendung des Feussnerschen Funkenerzeugers und mittels eines selbstzündenden Abreißbogens spektralanalytisch bestimmt[2,3]. Ebenso erfolgte die Bestimmung geringer Mengen Ga in Aluminium auf spektralanalytischem Wege[4,5]. Die Bestimmung von Be[6] und Mg[7] in Aluminium wurde auf photometrischem Wege durchgeführt. Geringe Zinkgehalte in Aluminium bis herab zu 0,005% wurden auch titrimetrisch mit Komplexon bestimmt[8]. Bei diesen Methoden

gelingt es im allgemeinen, Gehalte bis herab zu etwa 10^{-3} bis 10^{-4}% zu bestimmen. Hinzu kommt noch, daß dabei — von der Spektralanalyse abgesehen — verhältnismäßig große Einwaagen von etwa 5 bis 20 g benötigt werden, was diese Methoden umständlich macht sowohl durch die langwierige Aufarbeitung der Probe, als auch durch die vergrößerte Gefahr des Einschleppens von Spurenelementen.

Es fehlte daher nicht an Versuchen, die Anreicherung der Spurenelemente vor ihrer eigentlichen Bestimmung durchzuführen. So wurden Cd, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn durch Sulfidfällung angereichert und dann polarographisch bestimmt[9]. In einer anderen Arbeit[10] wurden die Elemente Cd, Ni, Pb und Sn elektrolytisch angereichert und die auf der Elektrode abgeschiedenen Spurenelemente dann spektralanalytisch bestimmt. Auf titrimetrischem Wege erfolgte die Bestimmung von V im Aluminium nach vorheriger Abtrennung des V mittels Cupferron[11]. Die genannten Arbeitsmethoden erfassen jedoch alle nur eine mehr oder weniger beschränkte Zahl von Elementen. Bei der Spurenanalyse von Reinststoffen ist es aber wünschenswert, möglichst alle als Verunreinigungen in Frage kommenden Elemente quantitativ zu erfassen. Dabei sollte von einer nicht zu großen Einwaage ausgegangen werden und der Arbeitsgang möglichst einfach und ohne allzu großen Arbeits- und Zeitaufwand durchführbar sein. In diesem Bestreben gibt *Pohl*[12] zwei hinsichtlich der Erfassung aller interessierenden Spurenelemente sich ergänzende Verfahren zur Spurenanalyse von Reinstaluminium an, bei denen die Spurenelemente durch Fällung angereichert und anschließend spektrographisch bestimmt werden. Beim ersten Verfahren werden mit Thioacetamid in natronalkalischer Lösung die Elemente Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn als Sulfide und Ca, Cr, Mg und Ti als Hydroxyde gefällt. Beim zweiten Verfahren werden Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mo, Ni, Sb, Sn, V, Zn und unvollständig Cr, Mn, Pb und Ti mittels Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat und Thionalid in essigsaurer Lösung gefällt. Bei beiden Verfahren dient Thallium als Spurenfänger. Diese Methode stellt zweifellos einen Fortschritt in der Spurenanalyse von Reinstaluminium dar. Unter den möglichen Anreicherungsverfahren wurde die Spurenfällung vorgezogen, um auch die Elemente Ca, Mg und Ti zu erfassen. Doch ist hier zu berücksichtigen, daß man beide Verfahren durchführen muß, wenn man alle angegebenen Elemente erfassen will und daß die quantitative Ausfällung oft schwierig und nicht immer möglich ist. Außerdem erreicht die Spurenfällung im allgemeinen nicht die Empfindlichkeit der Extraktionsverfahren und ist auch größeren Gefahren hinsichtlich der Einschleppung oder Verlusten an Spurenelementen ausgesetzt als die Extraktion.

Im nachfolgenden wird daher eine Methode zur Spurenanalyse von Reinstaluminium und Aluminiumverbindungen angegeben, bei der die

Spurenelemente durch Extraktion mittels Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat und Dithizon (in Chloroform) angereichert und anschließend unter Verwendung von Be als Bezugselement spektrographisch bestimmt werden. Bei der Anreicherung der Spurenelemente mit Hilfe der beiden genannten Reagenzien und Chloroform als organischem Lösungsmittel werden die in Tabelle 1 umrahmten Elemente erfaßt. Wie daraus zu entnehmen ist, kann mit der hier angegebenen Arbeitsvorschrift eine größere Zahl von Elementen in einem Arbeitsgang quantitativ erfaßt werden, wobei aber hier auf die Bestimmung von Ca, Mg und Ti verzichtet werden muß.

Tabelle 1. Die bei der Extraktion mittels Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat/Dithizon und Chloroform erfaßbaren Elemente

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

unvollständig.

Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat/Dithizon wurde auch bei der Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben verwendet[23].

Experimenteller Teil

Reagenzien

Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, 5%ige wäßrige Lösung.
Dithizon, 0,01%ig in Chloroform.
Chloroform, redestilliert.
Ammoniumtartrat, 25%ige wäßrige Lösung.
Salzsäure, 6-n.
Ammoniak, 6-n.
Salzsäure, konz.
Salpetersäure, konz.
Perchlorsäure, konz.
Natriumcarbonat.
Kaliumcarbonat.
Borax.
Be^{2+}-Bezugslösung: 0,1%ige wäßrige Lösung von $Be(NO_3)_2$ mit 1% KNO_3 als spektrographischer Puffer.
Spezialindikatorpapier mit 0,2-p_H-Stufen.

1. Das Lösen der Probe

a) Reinstaluminium

1 g Aluminiumspäne werden in einer Quarzschale (50 ml) mit Ausguß in einigen ml Königswasser unter Erwärmen auf dem Porzellanwasserbad gelöst. Nach der vollständigen Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Eindampfrückstand mit etwa 0,5 bis 1 ml einer 6-n HCl und 25 bis 30 ml bidestilliertem Wasser versetzt, schwach erwärmt und die überstehende klare Lösung quantitativ in einen Schütteltrichter (zirka 500 ml Inhalt) übergeführt. Dieser Lösevorgang wird so oft wiederholt, bis der gesamte Eindampfrückstand gelöst und quantitativ in den Schütteltrichter übergeführt ist (Endvolumen etwa 200 bis 250 ml).

b) Aluminiumverbindungen

Für die Spurenanalyse von Aluminiumoxyd werden 1 g des fein gepulverten Al_2O_3 in einem Platintiegel mit Ausguß eingewogen, die 5fache Menge eines Aufschlußmittelgemisches von 3 Teilen Na_2CO_3/K_2CO_3 (1 : 1) mit 2 Teilen Borax hinzugefügt und mit einem Platindraht oder Quarzstäbchen innig miteinander vermengt. Das Aluminiumoxyd kann auch mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden, doch ist dieser Aufschluß wegen der Schwerlöslichkeit der Schmelze in Wasser nicht besonders zu empfehlen. Der Platintiegel wird auf ein Porzellan- oder Quarzdreieck gestellt und das Aufschlußgemisch mittels eines Porzellangasbrenners zum Schmelzen gebracht. Es muß dabei durch vorsichtiges Steigern der Hitze dafür Sorge getragen werden, daß der Schmelzvorgang ruhig verläuft und nicht durch Spritzen Verluste eintreten. Sobald die Probe aufgeschlossen ist, läßt man die Schmelze unter Drehen des Platintiegels erstarren. Sie wird durch Einstellen des Platintiegels in dest. Wasser abgeschreckt. Nach dem Erkalten wird sie durch Zusatz von 6-n Salzsäure und Wasser und anschließendem Dekantieren des gelösten Anteiles in einen Schütteltrichter im Tiegel gelöst. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis die ganze Schmelze in Lösung gegangen ist.

Bei der Spurenanalyse von Aluminiumsalzen wird die einem Gramm Aluminium äquivalente Menge der betreffenden Verbindung eingewogen, in Wasser gelöst und in einen Schütteltrichter übergeführt.

2. Die Anreicherung und spektrochemische Bestimmung der Spurenelemente

Zu der nach a) bzw. b) erhaltenen Lösung fügt man nun 26 ml Ammoniumtartratlösung hinzu und stellt durch tropfenweisen Zusatz von 6-n NH_3 auf p_H 3,0 ein. Die Einstellung des p_H-Wertes erfolgt mit Spezialindikatorpapier auf die Weise, daß mit einem Quarzglasstab ein Tropfen der Probelösung aus dem Schütteltrichter entnommen und auf dem Indikatorpapier getüpfelt wird. Anschließend fügt man 2 ml

Carbamatlösung hinzu und schüttelt kurz (etwa 10 Sekunden). Dann versetzt man mit 15 ml Dithizonlösung und schüttelt 1 Minute lang (etwa zweimal pro Sekunde). Nach der Phasentrennung wird die Chloroformphase in einen 500 ml fassenden Schliff-Erlenmeyerkolben abgelassen, der p_H-Wert geprüft und, wenn nötig, korrigiert. Dieses Ausschütteln wird bei p_H 3,0 noch zwei- bis dreimal wiederholt, bis die Chloroformphase grün bleibt. Um sich davon sicher zu überzeugen, wird zuletzt noch einmal mit 2 ml Carbamatlösung und 15 ml Chloroform ausgeschüttelt und die organische Phase auf ihre rein grüne Färbung kontrolliert. Im positiven Falle ist damit das Ausschütteln bei dieser p_H-Stufe beendet.

Nun wird die Probelösung, um eine Ausfällung von Aluminiumhydroxyd zu vermeiden, im Schütteltrichter mit 26 ml Ammoniumtartratlösung versetzt und durch tropfenweisen Zusatz von 6-n Ammoniak auf p_H 5,0 eingestellt. Dann wird das Ausschütteln auf dieselbe Weise wie bei p_H 3,0 auch bei dieser p_H-Stufe vorgenommen.

Anschließend wird mit 6-n Ammoniak der p_H-Wert auf 7,0 gebracht und je einmal mit 2 ml Carbamatlösung und 15 ml Dithizonlösung, bzw. mit 2 ml Carbamatlösung und 15 ml Chloroform ausgeschüttelt. Schließlich wird noch mit 6-n Ammoniak auf p_H 9,0 eingestellt und einmal mit 2 ml Carbamat- und 15 ml Dithizonlösung extrahiert.

Die Chloroformfraktionen der einzelnen p_H-Stufen werden alle im 500-ml-Schliff-Erlenmeyerkolben gesammelt. Aus diesem vereinigten Extrakt wird das Chloroform abdestilliert, bis das Extraktvolumen etwa 5 bis 10 ml beträgt. In eine Quarzschale (30 ml Volumen) werden mittels einer Mikrobürette[13] 4 μl Be^{2+}-Bezugslösung (jeweils $^1/_{10}$ des Endvolumens der angereicherten Spurenelemente, so daß die Lösung dann einen Gehalt von 0,01% Be^{2+} aufweist) gegeben und diese unter dem Oberflächenverdampfer zur Trockne verdunstet. Der eingeengte Extrakt wird nun quantitativ unter Nachspülen mit wenigen ml Chloroform in diese Quarzschale übergeführt. Das restliche Chloroform in der Quarzschale wird nun ebenfalls mittels des Oberflächenverdampfers verdampft.

Der Rückstand der Metallcarbamate und -dithizonate kann nun auf trockenem oder nassem Wege verascht werden. Im ersteren Fall erfolgt die Veraschung im elektrischen Muffelofen durch langsames Erhitzen bis 350° C. Im zweiten Fall fügt man zu dem Rückstand in der Quarzschale 2 ml HNO_3 und 0,5 ml $HClO_4$ und raucht auf dem Sandbad ab. Das Abrauchen wird bis zur restlosen Veraschung nach Bedarf wiederholt. Auch eine Kombination beider Veraschungsmethoden ist möglich und oft von Vorteil. In diesem Fall beginnt man die Veraschung auf trockenem und vollendet sie auf nassem Wege. Nach beendeter Veraschung werden die Metalle durch Abrauchen mit 1 ml Königswasser auf dem siedenden Wasserbad in Chloride übergeführt. Diese werden mit 2 bis 3 Tropfen konz. Salzsäure befeuchtet und mit 6-n Salzsäure mittels einer Kapillar-

pipette auf ein Endvolumen von 40 μl gebracht. Davon werden dann je 20 μl auf die obere und die untere der beiden vorher abgefunkten und auf einem Mikroheizblock mit Spezialaufsatz[14] auf 120° C erhitzten Graphitelektroden aufgebracht und abgefunkt. Um eventuell während des Arbeitens oder durch Reagenzien eingeschleppte Spurenelemente zu berücksichtigen, wird parallel zur Bestimmung ein Blindwert durchgeführt.

Die Eichkurven werden auf dieselbe Weise aus Stammlösungen, die 0,1%ig (0,1 g Metall/100 ml Lösung) und 0,01-n salzsauer sind, hergestellt.

Für die spektralanalytische Bestimmung der angereicherten Spurenelemente standen ein Feussner-Funkenerzeuger und der Spektrograph für Chemiker von Zeiss zur Verfügung. Mit dieser Einrichtung lag die Bestimmungsgrenze z. B. für Eisen bei 0,1 μg auf der Graphitelektrode. Dies entspricht bei einer Ausgangsmenge von 1 g Aluminium 0,00001%*. Für die übrigen Elemente lag die Bestimmungsgrenze je nach ihrer spektralen Nachweisempfindlichkeit in derselben Größenordnung oder bis zu etwa 1 bis 2 Zehnerpotenzen höher.

Anregungsbedingungen: 220/10000 V, 4,8 A, C = 0,2 μF, L = 0,24 mH.

Aufnahmebedingungen: Spektrograph für Chemiker von Zeiss, Graphitelektroden RW I (Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg/Mehlem) 5 mm $\varnothing$, Elektrodenabstand 2 mm, Spaltbreite 0,02 mm, Zwischenabbildung für 2800 Å, Ilford ordinary plates 9 × 12 cm, Belichtungszeit 3 Minuten; Entwickler: Agfa 1 Metol-Hydrochinon, Entwicklungszeit 5 Minuten bei 18° C. Es wurde zunächst das Leerspektrum der Elektrode aufgenommen und anschließend das Spektrum Elektrode + Probe. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Seidelschen Transformation.

Die dabei verwendeten Linienpaare der wichtigsten Elemente sind nachfolgend angeführt:

Al 3082,2/Be 3130,4	Cu 3247,5/Be 3130,4	Ni 2316,0/Be 2348,6
Al 3092,7/Be 3130,4	Cu 3274,0/Be 3130,4	Ni 2416,1/Be 2348,6
As 2349,8/Be 2348,6	Fe 2382,0/Be 2348,6	Pb 2614,2/Be 2650,9
As 2780,2/Be 2650,9	Fe 2395,6/Be 2348,6	Sb 2528,5/Be 2650,9
Bi 3067,7/Be 3130,4	Ga 2874,2/Be 2650,9	Sb 2598,1/Be 2650,9
Cd 2265,0/Be 2348,6	Mn 2576,1/Be 2650,9	Sn 2863,3/Be 2650,9
Cd 2288,0/Be 2348,6	Mn 2593,7/Be 2650,9	V 2683,1/Be 2650,9
Co 2286,2/Be 2348,6	Mn 2949,2/Be 3130,4	V 2924,0/Be 3130,4
Co 2388,9/Be 2348,6	Mo 2672,8/Be 2650,9	V 3093,1/Be 3130,4
Co 2580,9/Be 2650,9	Mo 2816,1/Be 2650,9	V 3102,3/Be 3130,4
Cr 2677,2/Be 2650,9	Mo 2848,2/Be 3130,4	Zn 3302,6/Be 3130,4
Cr 2843,3/Be 2650,9	Ni 2303,0/Be 2348,6	Zn 3345,0/Be 3321,1

* Bei Anwendung der Bogenanregung und eines leistungsfähigeren Spektrographen läßt sich die Bestimmungsgrenze noch um 1 bis 2 Zehnerpotenzen herabsetzen.

Abb. 1. Spurenanalyse von Reinstaluminium (Ch. 207-Raf-403) 99,996% Al. Reihenfolge der Aufnahmen: *a* Graphitelektroden (Blindwert), *b* Wellenlängenskala, *c* Reinstaluminium (untere Elektrode: Reinstaluminium, obere Elektrode: Graphit RW I), *d* aus dem Reinstaluminium angereicherte Spurenelemente

Die Wirksamkeit des Verfahrens ist aus der nebenstehenden Abb. 1 ersichtlich. Das obere Spektrum wurde beim direkten Abfunken von Reinstaluminium mit 99,996% Al (untere Elektrode: Reinstaluminium, obere Elektrode: Graphit RW I) erhalten, während das untere Spektrum die aus der Aluminiumprobe extraktiv angereicherten und mit Beryllium als Bezugselement versetzten Spurenelemente zeigt. Man sieht sofort, daß die Linien des letztgenannten Spektrums im oberen erstgenannten nicht auffindbar sind. Die Spurenelementgehalte des untersuchten Reinstaluminiums und von drei Aluminiumverbindungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Genauigkeit, mit der die Elemente wiedergefunden wurden, lag durchschnittlich bei $\pm$ 5 bis $\pm$ 15%, wie dies auch aus Tabelle 3 hervorgeht.

Hinweise auf mögliche Fehlerquellen

Die zum Auftragen der Probelösung verwendete Kapillarpipette (0,1 bzw. 0,2 ml, Einteilung in μl) ist mit einer Membranpumpe, wie sie bei der Mikrobürette nach *Gorbach* verwendet wird[13], versehen*.

* Die Kapillarpipette mit Membranpumpe wird vom Verfasser bereits seit über 3 Jahren mit Erfolg verwendet. Unabhängig davon wurde kürzlich auch von anderer Seite über die Brauchbarkeit dieses Prinzips berichtet[15].

Tabelle 2. Spektrochemische Spurenanalyse von Reinstaluminium und Aluminiumverbindungen

Nr.	Substanz	Spurenelementgehalt in %				
		Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
1	Reinstaluminium Ch. 207-Raf-403, 99,996% Al	0,00015	0,00125	0,00080	0,00010	0,00250
2	$AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, spektralrein	0,00050	0,00020	0,00000	0,00000	0,00000
3	Al-äthylat	0,00020	0,00005	0,00000	0,00000	0,00000
4	Al_2O_3 I.....	0,00020	0,00010	0,00000	0,00000	0,00000
5	Al_2O_3 II.....	0,00500	0,01000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabelle 3. Überprüfung der Bestimmungsmethode

Nr.	1 g Reinstaluminium Ch. 207-Raf-403, 99,996% Al und	Spurenelementgehalt in %				
		Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
1	vorgelegt ...	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	gefunden ...	0,00015	0,00125	0,00080	0,00010	0,00250
	Abweichung	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	rel. Fehler, in %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	vorgelegt ...	0,00050	0,00050	0,00050	0,00050	0,00050
	gefunden ...	0,00069	0,00161	0,00140	0,00065	0,00255
	Abweichung	+ 0,00004	— 0,00014	+ 0,00010	+ 0,00005	— 0,00045
	rel. Fehler, in %	+ 6,0	— 8,0	+ 7,7	+ 8,3	— 15,0
3	vorgelegt ...	0,00250	0,00250	0,00250	0,00250	0,00250
	gefunden ...	0,00252	0,00398	0,00360	0,00275	0,00545
	Abweichung	— 0,00013	+ 0,00023	+ 0,00030	+ 0,00015	0,00045
	rel. Fehler, in %	— 4,9	+ 6,0	+ 9,1	+ 5,8	+ 9,0
4	vorgelegt ...	0,00500	0,00500	0,00500	0,00500	0,00500
	gefunden ...	0,00546	0,00656	0,00610	0,00485	0,00832
	Abweichung	+ 0,00031	+ 0,00031	+ 0,00030	— 0,00025	+ 0,00082
	rel. Fehler, in %	+ 6,0	+ 5,0	+ 5,2	— 4,9	+ 10,9

Man eicht die Kapillarpipette selbst nach. Wichtig ist es, mit der Pipette stets bei gleichen Raumtemperaturverhältnissen zu arbeiten. Weitere Fehlerquellen können durch die Benetzung auftreten. Man muß dabei zwischen „äußerem" und „innerem" Benetzungsfehler unterscheiden. Der erstere ist bedingt durch das Hängenbleiben von Flüssigkeitstropfen an der Pipettenspitze. Er läßt sich weitgehend vermeiden, wenn man

die Pipettenspitze durch Behandlung mit Chlorsilan außen mit einem Siliconüberzug versieht[16]. Ein innerer Benetzungsfehler tritt durch veränderliche Salzgehalte der abzumessenden Lösungen auf, so daß die Benetzung von Fall zu Fall verschieden sein kann. Um dies zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Pipette auch innen mit Silicon zu überziehen[17].

Rein- bzw. Reinstaluminium und auch Aluminiumverbindungen werden in verschiedenen Reinheitsgraden hergestellt, so daß die daraus angereicherten Spurenelemente dementsprechend in wechselnden Mengen vorliegen. Falls nun die für die Bestimmung zur Verfügung stehende Menge an Spurenelementen groß ist, wird man, statt der in der Vorschrift angegebenen 40 μl ein größeres Endvolumen wählen, um dadurch ein zu linienreiches Spektrum zu vermeiden. Man wird in diesem Fall die Spurenelemente zweckmäßig mittels einer Auswaschpipette, die ebenfalls mit einer Membranpumpe versehen ist, auf ein Endvolumen von 0,1, 0,2 oder 0,5 ml bringen. Über das Auffüllen auf ein Endvolumen der vorgenannten Größenordnung mit Hilfe einer Auswaschpipette wurde bereits in anderen Arbeiten berichtet, allerdings wird dort irrtümlich von einer Nullpunkts- bzw. Ausblaspipette gesprochen[18–24]. Selbstverständlich handelt es sich auch dabei immer um Auswaschpipetten, da wegen des großen Benetzungsfehlers nur diese in den Größen von 0,1, 0,2 und 0,5 ml erzeugt werden können*.

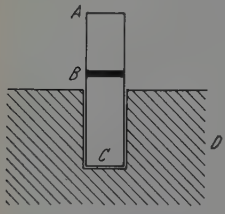


Abb. 2. Graphitelektrode, 5 mm ⌀, im Aluminiumheizblock; *A* oberes Ende der Graphitelektrode, *B* Zone größter Konzentration der aufgetragenen Metallsalze, *C* unteres Ende der Graphitelektrode, *D* Aluminiumheizblock

Wenn hingegen aus irgendwelchen arbeitstechnischen Gründen das Endvolumen 0,1, 0,2 oder 0,5 ml beträgt, würde man, der früher genannten Arbeitsvorschrift entsprechend, nur einen aliquoten Teil, nämlich 40 μl, zur Bestimmung verwenden. Der Gedanke läge nun nahe, durch Aufbringen der gesamten Lösung auf die Graphitelektroden die Menge der bei der spektrochemischen Bestimmung anwesenden Spurenelemente um ein Vielfaches zu steigern und damit die Empfindlichkeit des Bestimmungsverfahrens zu erhöhen. Dies läßt sich durch Erhitzen der Elektroden während des Auftragens der Lösung mit Hilfe des in der Arbeitsvorschrift erwähnten Heizblockes leicht bewerkstelligen und wurde auch von anderer Seite[14] bereits durchgeführt. Hierzu ist auf Grund eigener Versuche jedoch folgendes zu bemerken: Beim Aufbringen größerer Mengen Lösung, wie z. B. 100, 200 μl oder mehr, spielt sich der in Abb. 2 schematisch dargestellte Vorgang auf der Graphitelektrode ab, der mit dem Vorgang bei der Säulenchromatographie verglichen werden kann. Die

* Firma P. Haack, Wien IX, Garnisongasse 3.

Lösung wird in Tropfen von etwa 5 μl aufgebracht. Da die Graphitelektrode erhitzt ist, dringt nur ein Teil des Tropfens ein, während der Rest verdampft. Es bleiben die Metallsalze zurück, die auf der Elektrodenoberfläche (bei *A*) eine Schichte der größten Konzentration aufweisen, die nach dem Elektrodeninneren zu in Richtung *C* abnimmt. Der nächste Tropfen löst die Salzschichte bei *A* ganz oder teilweise wieder auf, diese verschiebt sich etwas in Richtung *C* und eine neue Salzmenge bleibt auf der Elektrodenoberfläche bei *A*. Mit jedem neuen Tropfen wiederholt sich dieser Vorgang. Dabei bildet sich bei *A* auf der Elektrodenoberfläche hinsichtlich der Konzentration der Elemente ein stationärer Zustand, ein Gleichgewicht, in dem eine maximale Salzkonzentration erreicht wird, die durch weiteres Hinzufügen von Lösung nicht mehr erhöht werden kann. Gleichzeitig verschiebt sich dabei die restliche Salzmenge in Richtung *C*, wobei die Grenzzone *B* infolge der von *A* nach *C* zunehmenden Temperatur die größte Elementkonzentration aufweist.

Aus diesem Sachverhalt ergibt sich, daß möglichst kleine Lösungsmengen beim Arbeiten mit Graphitstabelektroden verwendet werden sollten. Wenn schon größere Lösungsmengen auf einmal aufgebracht werden sollen, so müssen die Eichkurven selbstverständlich mit den gleichen Flüssigkeitsmengen hergestellt werden. Daher ist es unzulässig, Eichkurven z. B. mit 20 μl herzustellen und diese dann für die Analyse von 50 oder 100 μl aufgetragener Lösung zu verwenden. Aber selbst dann, wenn Eichkurven und Probe mit der gleichen, erhöhten Flüssigkeitsmenge hergestellt werden, ist bei dieser Arbeitsweise kein großer Vorteil zu erzielen. Da durch das Wandern der Salzzone stets ein Teil der angereicherten Elemente verlorengeht, läßt sich durch das Aufbringen von z. B. der 5fachen Menge an Lösung auf die Elektrode nur eine mäßige, keinesfalls aber, wie man vielleicht annehmen könnte, eine 5fache Steigerung der Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode erreichen. Will man dennoch, gemäß dem Beispiel, eine 5fache Empfindlichkeitssteigerung erzielen, so muß die Elektrode undurchlässig gemacht werden. Da aber auch bei den im Handel erhältlichen „nichtsaugenden" Graphitelektroden der geschilderte Vorgang des Zonenwanderns der Metallsalze stattfindet, muß man entweder eine Metallelektrode verwenden oder die Graphitelektrode mittels Paraffin, Kollodium oder Kunstharz abdichten. Abschließend läßt sich also feststellen, daß die Methode der vorerhitzten Elektroden nach *Scheibe* und *Rivas*[25] sehr gute Dienste leistet, aber nicht auf beliebig große Lösungsmengen anwendbar ist.

Zuletzt sei noch auf die ausschlaggebende Bedeutung einwandfreier Arbeitsbedingungen während der Spurenanalyse hingewiesen. Bei der Spurenanalyse ist man bestrebt, die Menge der meist in Form von Verunreinigungen der Chemikalien oder durch unsachgemäßes Arbeiten eingeschleppten Spurenelemente möglichst klein und dadurch den Blind-

wert möglichst niedrig zu halten. Der Arbeitsplatz soll daher staubfrei sein und in dem Arbeitsraum sollen möglichst keine metallischen Geräte Verwendung finden. Sand- und Wasserbäder, Gasbrenner und Heizplatten sollen aus Porzellan ausgeführt sein. Peinlichste Sauberkeit während des Arbeitens ist notwendig. Das Wasser soll aus einer Glas- oder Quarzapparatur bidestilliert sein. Es dürfen ausschließlich nur p. a.-Chemikalien verwendet werden. Alle flüssigen p. a.-Reagenzien müssen durch Redestillation nachgereinigt werden. Salzlösungen, die nicht redestilliert werden können, befreit man am besten von ihren Spurenelementen durch Extraktion mit Carbamat/Dithizon nach der Arbeitsvorschrift. Die flüssigen Reagenzien werden im gereinigten Zustand in Polyäthylenflaschen aufbewahrt mit Ausnahme von HNO_3, $HClO_4$ und $CHCl_3$, die in Quarzglasflaschen vorrätig gehalten werden können. Das Reagens Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat stellt man aus Pyrrolidin, CS_2 und NH_3 nach einer Arbeitsvorschrift, die bereits an anderer Stelle angegeben ist[26], selbst her.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur spektrochemischen Spurenanalyse von Reinstaluminium und von Aluminiumverbindungen angegeben. Aus 1 g Reinstaluminium bzw. der 1 g Aluminium äquivalenten Menge der Aluminiumverbindung werden die Spurenelemente durch Extraktion bei p_H 3, 5, 7 und 9 mittels Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, Dithizon und Chloroform angereichert und nach Zusatz von Beryllium als Bezugselement spektrographisch bestimmt. Nach der beschriebenen Methode sind die Spurenelemente je nach ihrer spektralanalytischen Nachweisgrenze in Konzentrationen von 0,00001 bis 0,001% an aufwärts quantitativ bestimmbar. Auf die Möglichkeit von Fehlerquellen wird hingewiesen und Maßnahmen zu ihrer Vermeidung werden angegeben.

Summary

A procedure is given for the spectrochemical analysis for traces in purest aluminum and aluminum compounds. The trace elements in 1 gram of purest aluminium metal or the weight of aluminum compounds equivalent to 1 gram of the metal were extracted at p_H 3, 5, 7, 9 by means of ammonium pyrollidindithiocarbamate, dithizone, and chloroform, and concentrated, and then determined spectrographically after the addition of beryllium as reference element. By the method described here, it is possible to determine quantitatively the trace elements, according to their spectroanalytical limits of detection in concentrations from 0.00001 to 0.001% and up. The possibility of sources of error is pointed out and means for their avoidance are given.

Résumé

Description d'une technique permettant l'analyse spectrochimique de traces dans l'aluminium de haute pureté et dans les combinaisons d'aluminium.

Sur des prises d'essai de 1 g d'aluminium pur ou de masses équivalentes à 1 g d'aluminium dans le cas des combinaisons d'aluminium, les éléments en traces sont concentrés par extraction aux p_H 3, 5, 7 et 9 par le pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium et la dithizone dans le chloroforme comme solvant organique; après addition de beryllium comme élément de référence, ils sont ensuite déterminés par spectrographie. La méthode décrite permet de déterminer les éléments en traces en concentrations dont la limite inférieure varie de 0,00001 à 0,001% selon les limites respectives des identifications spectroanalytiques. L'auteur indique différentes sources d'erreur possibles ainsi que les mesures à prendre pour les éviter.

Literatur

[1] *N. S. Davis* jr. und *J. H. Keefe*, Ind. Eng. Chem., **48**, 745 (1956).
[2] *T. Török*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **1**, 288 (1951).
[3] *T. Török*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **2**, 347 (1952).
[4] *L. Riccoboni*, *A. Foffani* und *T. Perlotto*, Gazz. chim. ital. **79**, 344 (1949).
[5] *F. Farhan*, Mikrochem. **35**, 565 (1950).
[6] *H. V. Meek* und *Ch. V. Banks*, Analyt. Chemistry **22**, 1512 (1950).
[7] *F. Farhan*, Mikrochem. **35**, 560 (1950).
[8] *F. E. Faller*, Z. analyt. Chem. **139**, 15 (1953).
[9] *G. Semerano* und *V. Capitanio*, Mikrochem. **30**, 71 (1942).
[10] *W. Seith*, Metall **2**, 117 (1948).
[11] *G. de Angelis* und *V. Carunchio*, Ann. chimica **43**, 730 (1953).
[12] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **142**, 19 (1954).
[13] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum. Berlin: Springer-Verlag. 1956.
[14] *G. Gorbach* und *A. Vioque-Pizarro*, Fette u. Seifen **56**, 177 (1954).
[15] *F. Valić* und *O. A. Weber*, Arhiv kem. **27**, 53 (1955).
[16] *M. H. Pugh*, Analyt. Chemistry **28**, 557 (1956).
[17] *P. T. Gilbert* jr., Science **114**, 637 (1951).
[18] *G. Gorbach* und *F. A. Pohl*, Mikrochem. **36/37**, 486 (1951).
[19] *G. Gorbach* und *F. A. Pohl*, Mikrochem. **38**, 258 (1951).
[20] *G. Gorbach* und *F. A. Pohl*, Mikrochem. **38**, 328 (1951).
[21] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **139**, 241 (1953).
[22] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **139**, 423 (1953).
[23] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **141**, 81 (1954).
[24] *G. Gorbach*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 336.
[25] *G. Scheibe* und *A. Rivas*, Z. angew. Chem. **49**, 443 (1936).
[26] *H. Malissa* und *E. Schöffmann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 187.

Research Department, British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouthshire

The Micro-Determination of Secondary Aliphatic Amines

By

D. J. Morgan

(Received May 25, 1957)

The effect of primary amines on the semi-micro determination of secondary amines was discussed in an earlier paper[1] and a method of correcting for them was described. This required the identification of the primary amine present; with a sample containing a number of primary amines, this is difficult and correction is virtually impossible. This paper describes a method which greatly reduces the interference due to primary amines and which has been used for the determination of simple secondary amines in the range 1–10 micro-equivalents in the presence of large amounts of a mixture of primary amines.

The spectra of the aliphatic nitrosamines

As stated previously[1], the ultra-violet absorption spectra of the aliphatic nitrosamines exhibit two maxima; a low intensity band at circa 335 mμ ($\varepsilon_{max} \doteq 100$) and a high intensity band at 235 mμ ($\varepsilon_{max} \doteq 5000$). The latter band is theoretically capable of forming a basis for the micro-determination of secondary amines; a solution containing 1 micro-equivalent per 100 ml should have an optical density of approximately 0.05 units at 235 mμ.

The amine or amine hydrochloride is dissolved in aqueous acetic acid and an excess of a saturated solution of sodium nitrite at 50° is added. The nitrosating solution is kept at this temperature for 1–2 minutes, cooled and made strongly alkaline with sodium hydroxide solution. It is then extracted with hexane, made up to a definite volume (50 ml) and the optical density of the hexane solution measured at 235 mμ.

Extraction Conditions

Most compounds absorb in the region of 235 mμ and hence it is necessary to extract the nitrosamines from the aqueous phase with a solvent which is itself transparent at that wavelength.

It was found that if the nitrosated solution was made strongly alkaline and then extracted with hexane, the higher nitrosamines (C_3–C_6) were completely extracted in three partitions. A small amount of N-nitrosodiethylamine remained in the aqueous phase however, whilst N-nitrosodimethylamine was almost completely unextracted. The use of a more polar solvent to extract the lower members was unsuccessful: chloroform and amyl alcohol absorbed too strongly at 235 mμ; iso-propanol gave rise to a ternary mixture, while ether, apart from its general unsuitability for routine spectroscopic work, still only partially extracted N-nitrosodimethylamine. Accordingly, hexane was chosen as the most suitable solvent; the method is therefore unsuitable for the determination of dimethylamine.

Over the range $5 \cdot 10^{-6}\,M$ to $5 \cdot 10^{-4}\,M$, solutions of the nitrosamines in hexane conformed to Beer's Law.

Blank

The optical density at 235 mμ of the hexane extract from an alkaline nitrosated solution containing no secondary amine was nil.

Calibration

For the amines from C_3 to C_6 a single graph can be used without appreciable error. As will be seen from Table I, the effective extinction

Table I. Calibration

Amine	Present (μeq)	Optical Density	Found (μeq)	Error %
Diethylamine	1.41	0.120	1.15	— 18.5
	4.23	0.370	3.55	— 16.1
	7.04	0.618	5.94	— 15.7
Di-*n*-propylamine	1.41	0.160	1.54	+ 9.2
	4.23	0.462	4.46	+ 5.4
	7.04	0.726	6.98	+ 0.9
Di-*n*-butylamine	1.32	0.150	1.44	+ 9.1
	3.96	0.408	3.92	— 1.0
	6.60	0.704	6.77	+ 2.6
Di-*n*-amylamine	1.26	0.130	1.25	— 1.0
	3.78	0.390	3.75	— 0.8
	6.32	0.641	6.16	— 2.5
Di-*n*-hexylamine	1.50	0.180	1.73	+ 15.3
	4.50	0.520	5.00	+ 11.1
	7.50	0.785	7.54	+ 0.5

coefficient under the conditions of experiment is approximately 5200: the errors obtained using this value average + 4.1%. Determination of diethylamine with this coefficient involves a larger error because N-nitrosodiethylamine is incompletely extracted from the alkaline nitrosated solution by hexane: it has an effective extinction coefficient of about 4800.

Interfering Compounds

Effect of primary amines

In the previous paper, it was stated that primary amines react with nitrous acid to form, inter alia, small amounts of nitrolic acids which interfere in the determination by contributing to the optical density of the nitrosated solution. If there is only one primary amine present and this is identifiable, we can correct for its effect by nitrosating a known amount in the absence of secondary amine and then solving simultaneous equations of optical density at two wavelengths in the usual way. This method fails when more than one primary amine is present however. To deal with such cases, a method of reducing the interference instead of correcting for it has been developed. There are three obvious ways of achieving this:

Table II. Spectrum obtained from *n*-butylamine (5 meq) After hexane extraction of alkaline nitrosated solution

Wavelength	Optical density
215	0.598
220	0.524
225	0.479
230	0.422
235	0.363
240	0.309
245	0.270
250	0.239
260	0.203
270	0.094
280	0.037

1. *By separation of the nitrosamines and the nitrolic acids.*

Steam distillation from the nitrosated solution (both acid and alkaline) followed by optical density measurements on the distillate, gave erratic results due to partial decomposition of the higher nitrosamines.

Differential partition of the nitrosamines and nitrolic acids between the alkaline aqueous nitrosated solution and hexane was partially successful. Although the greater part of the sodium alkyl nitrolate remained in the aqueous phase when it was extracted with hexane, sufficient was extracted however, to contribute to the optical density of the hexane when the primary amine was present in large excess.

2. *By preventing the formation of the nitrolic acids.*

A number of chemical factors which might influence the formation of the nitrolic acids were investigated. Aqueous dioxan in place of water, for example, increased the yield of ethyl nitrolic acid slightly. Various acids were used as alternatives to glacial acetic acid: hydrochloric and phosphoric had no appreciable effect while trichloroacetic acid increased

the yield considerably. A mixture of acetic anhydride and acetic acid had little effect; this also applied to a solution of nitrogen tetroxide in glacial acetic acid. In an attempt to prevent the formation of the inter-

Table III. Time of nitrosation: *n*-propylamine
Temperature: 25°

Time (min.)	O. D. of nitrosated solution
0	0
1	0.43
2	0.52
5	0.46
15	0.68
30	1.30

Table IV. Time of nitrosation: di-*n*-propylamine. 0.25 meq
Temperature: 25°

Time (min.)	Amine found (meq)
1	0.23
2	0.24
5	0.25
10	0.25
15	0.25

mediate nitro-paraffins, sodium dithionite and oxalic acid were included in the nitrosating solution: this too was unsuccessful.

It was therefore concluded that the formation of the nitrolic acids from primary amines was difficult to influence by purely chemical means.

The time of nitrosation was examined in detail. Sodium alkyl nitrolates are characterised by a (labile) band at circa 340 mμ[1]. After making alkaline, the optical density at this wavelength of the nitrosated solution of a primary aliphatic amine can therefore be used as an indication of the amount of nitrolic acid formed. The rate of increase of optical density of such a solution from *n*-propylamine increased rapidly with time initially and then fell off (Table III). For this reason, a shorter time of nitrosation is advantageous: the nitrosation of secondary amines is known to be complete within a few minutes (Table IV).

Table V. Temperature of nitrosation: *n*-propylamine
Time of nitrosation: 2 min.

Temperature	O. D. of nitrosated solution
0	0.80
25	0.52
50	0.45
75	0.24
100	0.19

Table VI. Temperature of nitrosation: secondary amines

Amine	Present (meq)	Amine found (meq)		
		25°	50°	75°
Diethylamine	0.70	0.68	0.67	0.64
Di-*n*-propylamine	0.70	0.68	0.67	0.63
Di-*n*-butylamine	0.66	0.64	0.64	0.61
Di-*n*-amylamine	0.64	0.65	0.59	0.68
Di-*n*-hexylamine	0.75	0.73	0.76	0.70

Nitrosation at higher temperatures appreciably reduced the yield of nitrolic acid (Table V). However, above 50° the yield of some nitrosamines was also affected (Table VI) and for this reason 50° was chosen as the optimum temperature.

3. *By destruction of the nitrolic acids.*

An attempt to reduce the nitrolic acids in preference to the nitrosamines was unsuccessful.

Hydrolysis was investigated in detail. Heating the nitrosated solution with sulphamic acid at 50° or 100° caused an increase in the level of

Table VII. Acid hydrolysis: *n*-propylamine
Time of hydrolysis: 5 min.
O. D. of alkaline nitrosated solution at 345 mμ

No hydrolysis	Hydrolysis at 50°	Hydrolysis at 100°
0.57	0.88	1.18
0.75	1.28	1.25

Table VIII. Alkaline hydrolysis: *n*-propylamine
Temp. of hydrolysis: 100°
O. D. of alkaline nitrosated solution at 345 mμ

No hydrolysis	Hydrolysis for (min.)			
	1	2	5	15
0.47	0.18	0.10	0.02	0.005

interference (Table VII). When the solution was made alkaline, however, a notable decrease in optical density occurred (Table VIII). Unfortunately, when the effect of alkaline hydrolysis on the nitrosamines was investigated, it was found that although it produced a much smaller effect there was a marked fall in the yield of some nitrosamines (Table IX).

Table IX. Alkaline hydrolysis: secondary amines

Amine	Present (meq)	Amine found (meq)	
		No hydrolysis	2 min. at 100°
Diethylamine	0.70	0.68	0.59
Di-*n*-propylamine	0.70	0.68	0.49
Di-*n*-butylamine	0.66	0.64	0.45
Di-*n*-amylamine	0.64	0.65	0.66
Di-*n*-exylamine	0.75	0.73	0.69

It was therefore concluded that the best way of reducing the interference due to primary amines was to nitrosate for 1–2 minutes at 50° and to extract the alkaline solution with hexane. Table X indicates the level of interference caused by typical primary amines. It will be seen that even in the most unfavourable case, *n*-hexylamine, a hundred micro-equivalents of primary amine produce an optical density equivalent to about one micro-equivalent of secondary amine only.

Table X. Interference by primary amines
1000 μeq of primary amine

Amine	O. D. of hexane solution	Equivalent secondary amine (μeq)
Methylamine	0.062	0.60
Ethylamine	0.117	1.13
iso-propylamine	0.180	1.73
n-propylamine	0.205	1.97
n-butylamine	0.047	0.45
n-hexylamine	0.970	9.33

Experimental

Reagents

Sodium nitrite solution: Saturated aqueous (ca. 50% *w/v*).
Acetic acid: Glacial.
Sodium hydroxide: A 60% (*w/v*) aqueous solution.
n-Hexane, "Spectrosol" (Hopkins & Williams Ltd.).
All reagents are "AnalaR" grade except where otherwise stated.

Apparatus

A Unicam S. P. 500 spectrophotometer equipped with 1-cm quartz cells was used throughout the experimental work.

The cells require very careful cleaning before use at these wavelengths. Immersion in chromic acid followed by prolonged steaming was found satisfactory.

Procedure

The sample, containing 1 to 10 micro-equivalents of secondary amine, is weighed in a weighing stick and transferred to a 100-ml tall-form beaker. Seven to eight ml of glacial acetic acid are added from a graduated pipette and the liquid is swirled to dissolve the sample. The beaker is placed in a water bath maintained at 50 $\pm$ 5° and 5 ml of saturated sodium nitrite solution are added from a pipette. After mixing the solution, the beaker is allowed to stand in the water bath for 1–2 minutes and is then half-immersed in a ice-water mixture. Ten ml of sodium hydroxide solution are then added. The reaction mixture is then transferred to a 50-ml stoppered cylinder. The beaker is washed with a few ml of distilled water followed by a few ml of hexane and the washings are transferred to the cylinder. The aqueous phase is then diluted to about 40 ml to prevent crystallisation. Hexane is then poured into the cylinder to a volume of about 15 ml and the cylinder is shaken vigorously for a few minutes. The hexane layer is then blown off into a 50-ml volumetric flask and the extraction is repeated twice. The combined hexane extracts

are then diluted to 50 ml with more hexane and the solution is mixed. A few ml of the solution are transferred to a quartz spectrophotometer cell and the optical density at 235 mμ is measured against spectroscopic hexane. The amount of amine is then determined by reference to a calibration graph.

Acknowledgment

Thanks are due to British Nylon Spinners Ltd. for permission to publish this work.

I also wish to thank Mr. *B. Welton* who has assisted in much of the experimental work.

Summary

Secondary aliphatic amines are readily determined on the micro scale by reaction with nitrous acid, followed by hexane extraction of the alkaline solution.

A single spectrophotometer calibration suffices for the series from di-*n*-propylamine to di-*n*-hexylamine: diethylamine can be determined using the same calibration graph with a slightly greater error. The method is not applicable to dimethylamine.

By nitrosating at 50° C, large amounts of primary and tertiary amines can be tolerated without serious interference. Reaction conditions are not critical.

Zusammenfassung

Sekundäre aliphatische Amine lassen sich im Mikromaßstab durch Umsetzung mit salpetriger Säure und nachfolgende Extraktion der alkalischen Lösung mit Hexan gut bestimmen. Eine einzige Eichung des Spektrophotometers genügt für die Amine vom Di-*n*-Propylamin bis zum Di-*n*-Hexylamin; Diäthylamin kann auf der Grundlage derselben Eichung, aber mit einem etwas größeren Fehler bestimmt werden. Auf Dimethylamin ist die Methode nicht anwendbar.

Wird bei 50° C nitrosiert, so stören auch große Mengen primärer und tertiärer Amine nicht wesentlich. Gegenüber geringfügigen Veränderungen der Reaktionsbedingungen ist das Verfahren nicht empfindlich.

Résumé

Les amines aliphatiques secondaires peuvent être promptement déterminées, à l'échelle microanalytique, par réaction sur l'acide nitreux suivie d'une extraction par l'hexane de la solution alcaline.

Un seul étalonnage du spectrophotomètre suffit pour la série allant de la di-*n*-propylamine à la di-*n*-hexylamine: il est possible de déterminer également la diéthylamine avec la même courbe d'étalonnage mais avec une erreur légèrement supérieure. La méthode n'est pas applicable à la diméthylamine.

Lorsque la nitrosation est effectuée à 50° C, la présence de proportions élevées d'amines primaires et secondaires ne perturbe pas sensiblement le dosage. Les conditions de la réaction ne sont pas critiques.

Reference

[1] *S. J. Clark* and *D. J. Morgan*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 966.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Universität Sofia

Die photometrische Mikrobestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure und Methylenblau

Von

D. Chr. Nonowa

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1957)

Das von *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*[1] ausgearbeitete Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Calcium durch Fällung mit Pikrolonsäure wird von *F. Alten, H. Weiland* und *E. Knippenberg*[2] zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen dieses Elements (20 bis 150 μg) ausgenutzt. Dies geschieht durch Behandlung des Calciumpikrolonats mit Bromwasser und Natronlauge und Photometrie der erhaltenen rot gefärbten Verbindung. *R. Klement*[3] beurteilt diese Methode als zwar einfach, aber zeitraubend, da die zu photometrierende Lösung eine Nacht stehen muß.

A. Bolliger[4] hat später ein Mikroverfahren zur volumetrischen Bestimmung von Calcium durch Fällen mit einem bekannten Überschuß von Pikrolonsäure oder Lithiumpikrolonat und Rücktitration des letzteren mit Methylenblau ausgearbeitet. Hierbei wird die wäßrige Pikrolonatlösung mit 0,001-n Methylenblaulösung titriert und das gebildete Methylenblaupikrolonat mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses nimmt eine blaugrüne Färbung an. Da Methylenblau und Pikrolonsäure in Chloroform unlöslich sind, ist die Endpunktanzeige, die auch bei der darauffolgenden Extraktion mit einer neuen Dosis Chloroform nicht verschwindet, schon nach der ersten Blaufärbung der Wasserschicht deutlich erkennbar.

G. Cohn und *I. M. Kolthoff*[5] wenden die Methode von *Bolliger* zur Bestimmung von Calcium an, indem sie es mit einem Überschuß von Pikrolonsäure fällen und im aliquoten Teil des Filtrats den Überschuß der Pikrolonsäure durch amperometrische Titration mit Methylenblau bestimmen.

R. Klement[3] meint, daß der Übergang von Blau in Gelb bei der Titration der Pikrolonsäure mit Methylenblau, besonders wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, undeutlich ist. Er schlägt daher ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Calciummengen (0,5 bis 2 mg) durch Fällen als Pikrolonat, Lösen des Niederschlags in Alkohol-Salzsäure-Gemisch, Ausfällen der Pikrolonsäure in dieser Lösung als Methylenblaupikrolonat und Kolorimetrie des in der Lösung enthaltenen freien Methylenblaus vor.

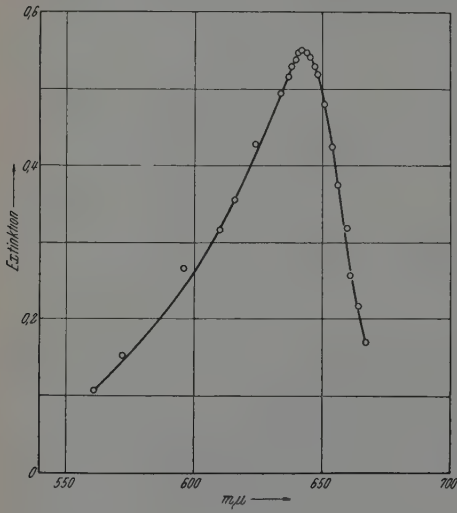


Abb. 1

Bei allen genannten Methoden sind Standardlösungen von Pikrolonsäure und Methylenblau mit bekannter Konzentration erforderlich.

Zweck der vorliegenden Arbeit war, experimentell nachzuprüfen, ob der nach der Bolliger-Reaktion erhaltene blaugrüne Chloroformextrakt zur photometrischen Bestimmung des Calciums dienen kann. Die Vorteile hierbei wären: 1. Wegfall der Notwendigkeit, Pikrolonsäure- und Methylenblaulösungen genau bekannter Konzentration zu verwenden, deren Bereitung und Aufbewahrung sehr heikel ist; 2. rasche und einfache Bestimmbarkeit bedeutend geringerer Calciummengen. Die Reaktion erwies sich als sehr empfindlich und für kolorimetrische Zwecke durchaus geeignet.

Experimenteller Teil

Mittels des Universal-Spektrophotometers von Zeiss wurde die Absorptionskurve der verwendeten Verbindung von 539 bis 706 mμ ermittelt. Die Regelung der Empfindlichkeit des Apparats erfolgte zweimal mittels Photozellen MV und MVS. Die Messungen wurden bei jedem 10. Teilstrich vorgenommen, was ungefähr 2 mμ entspricht. Die genaue Wellenlänge wurde nach den Werkangaben berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind aus Abb. 1 ersichtlich.

Daraus geht hervor, daß die Absorption bei 643 mμ ihren höchsten Wert hat. Dieses Maximum stimmt mit dem Maximum der Spektral-

charakteristik des roten Filters des photoelektrischen Kolorimeters „ФЭК-М", mit dem die analytischen Bestimmungen durchgeführt wurden, vollkommen überein. Bei allen Versuchen wurden Küvetten von 10 mm Länge verwendet.

Bei der Messung der Extinktion des farbigen Chloroformextrakts während einer Zeitdauer von 12 Stunden konnte die große Beständigkeit der erhaltenen farbigen Verbindung festgestellt werden.

Nach Ermittlung des optischen Verhaltens des blaugrünen Chloroformextrakts wurde eine Eichkurve für die indirekte spektrophotometrische Bestimmung von Calcium in Mengen von 10 bis 80 μg festgelegt.

Reagenzien

Zur Ermittlung der Eichkurve wird eine Ca-Standardlösung ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ purissimum, Riedel-De Haën) bekannten Ca-Gehalts (3,976 mg/ml) verwendet. Verdünnung: 25,15 ml der Ca-Standardlösung werden mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt; 1 ml Lösung = 100 μg Calcium.

Lithiumpikrolonatlösung, 0,05-n (Bolliger[4]*)*: In einer Lösung von 0,05-n Lithiumcarbonat (purum, Schering) werden 3,3 g Pikrolonsäure (purissimum, CIBA) gelöst. Die erhaltene Lösung muß neutral oder schwach sauer sein, über Nacht stehen und am nächsten Tag filtriert werden.

Methylenblaulösung, 0,0002-n, hergestellt aus medizinisch reinem Präparat (med. pur. CIBA).

Chloroform, pro analysi.

Zur Anfertigung der Lösungen wurde doppelt dest. Wasser verwendet.

Arbeitsvorschrift

Die Lösung bekannten Calciumgehalts wird mittels geeichter Mikropipette dosiert. Die Bestimmungen werden mit neutraler Lösung, die nur Calciumionen enthält, durchgeführt.

Die Probelösung wird in ein 25-ml-Becherglas gebracht, im Wasserbad auf 50° erwärmt und ohne Verdünnung mit dem Drei- bis Vierfachen der theoretisch berechneten Menge Lithiumpikrolonat gefällt, das unter ständigem Umschwenken des Bechers eingetropft wird. Bei Nichtbeachtung dieser Vorschriften erhält man statt eines grobkristallinen einen flockigen Niederschlag, der lange (am besten eine Nacht) auf Eis stehen muß, um zu kristallisieren. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn das Calcium in Gegenwart von Magnesium- und Alkalisalzen gefällt wird[6].

Nach dem Fällen wird die Lösung mit dem Niederschlag in Eis gekühlt und darin 2 bis 5 Stunden, je nach der Calciummenge und Struktur des erhaltenen Niederschlages stehen gelassen. Das gekühlte Gemisch wird mittels eines Jenaer Filtrierstäbchens „91 G 3" oder „91 G 4" filtriert. Die Beseitigung der im Niederschlag zurückgehaltenen Pikrolonsäure erfolgt durch Waschen des Niederschlages einmal mit einigen

Tropfen eisgekühltem Wasser und zweimal mit kleinen Mengen wasserfreiem Äther. Alsdann wird in den Becher, in dem die Fällung erfolgte, heißes Wasser gegeben und das Ganze mit dem Filtrierstäbchen gerührt, bis sich der Niederschlag auflöst. Der an dem Stäbchen haftengebliebene Niederschlag wird aufgelöst und durch mehrmaliges Ansaugen und Durchblasen (bis aus dem Stäbchen farblose Waschflüssigkeit ausläuft) entfernt. Die erhaltene, schwach gelb gefärbte Lösung wird in einen 100-ml-Meßkolben gebracht. Sie enthält eine dem zu bestimmenden Calcium äquivalente Menge Pikrolonsäure.

Für jede Bestimmung werden je 2 ml dieser Lösung entnommen, in einen 100-ml-Schütteltrichter mit kurzem Ablaufrohr übergeführt und mit 2 bis 3 ml Wasser verdünnt. Mittels einer geeichten 10-ml-Bürette werden genau 6 ml Chloroform hinzugesetzt, dann einige Tropfen Methylenblaulösung zugegeben und das erhaltene Gemisch genau 1 Minute kräftig geschüttelt. Nach der Extraktion muß die obere Wasserschicht eine schwach blaue Färbung aufweisen, was ein Hinweis auf die Anwesenheit eines Methylenblauüberschusses ist. Ist die wäßrige Phase aber noch farblos, so werden weitere Tropfen der Methylenblaulösung hinzugetan, bis die blaue Färbung, nach erneutem Schütteln, nicht mehr verschwindet. Die farbige Chloroformschicht läßt man einige Minuten stehen, bis sie sich vollkommen geklärt hat. Nun läßt man einige Tropfen des Extrakts auslaufen, damit das Wasser aus der Hahnöffnung verdrängt wird. Mit einem Filterpapierpolster wird das Abflußrohr des Schütteltrichters trockengewischt; die haftengebliebenen Fasern werden mit einem trockenen Waschbürstchen entfernt. Der Chloroformextrakt wird direkt in die Küvette abgelassen, wobei darauf zu achten ist, daß ein kleiner Teil davon mit der oberen wäßrigen Phase im Trichter zurückbleibt. Alsdann wird die Messung der Extinktion vorgenommen.

Die bei der Aufstellung der Eichkurve erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

Gefällte Ca-Menge μg	Ca-Menge in μg, der photometrierten Pikrolonsäure äquivalent	Extinktion	Berechnete Extinktion je 100 μg Ca	Fehler %
10,0	0,2	0,101	1,010	0,40
20,0	0,4	0,204	1,020	0,59
30,0	0,6	0,305	1,016	0,19
40,0	0,8	0,414	1,035	2,00
50,0	1,0	0,508	1,016	0,19
60,0	1,2	0,610	1,016	0,19
70,0	1,4	0,690	0,981	3,30
80,0	1,6	0,818	1,022	0,78

Mittlerer Fehler: 0,95%.

Daraus geht hervor, daß sich Calciummengen von 10 bis 80 μg mit einem mittleren Fehler von rund 1% bestimmen lassen.

Wie Abb. 2 zeigt, ist das Lambert-Beersche Gesetz bis 80 μg Calcium erfüllt.

Auf Grund der in der Literatur enthaltenen Angaben über das Verhalten des Methylenblaus gegenüber Pikrinsäure[7], Pikrolonsäure[8] und einigen anderen Pikraten und Pikrolonaten[9] wird angenommen, daß

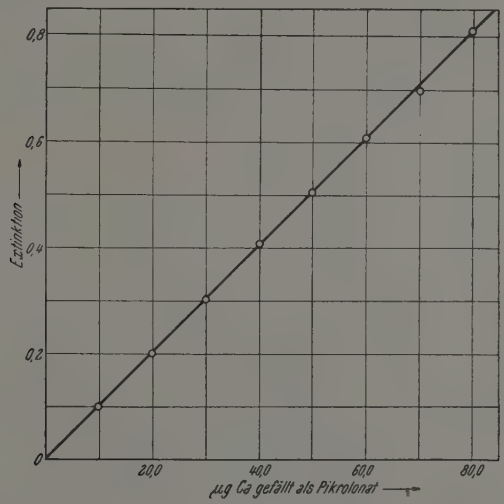


Abb. 2. Eichkurve für die Mikrobestimmung des Calciums

das hier näher beschriebene Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung solcher Komponenten angewandt werden kann, die als Pikrolonate gefällt werden, wie z. B. Magnesium[10], Strontium[11], Lanthan[12] u. a. Aus unseren bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen geht ferner hervor, daß nach diesem Verfahren nicht nur kleine Calciummengen, sondern auch kleine Strontiummengen bestimmt werden können.

Die Anwendung des neuen Verfahrens zur spektrophotometrischen Bestimmung von Calcium wird Gegenstand einer nächsten Arbeit sein.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur photometrischen Mikrobestimmung von Calcium beschrieben, wonach das Calcium mit Lithiumpikrolonat gefällt, das erhaltene Ca-Pikrolonat abgesaugt und in heißem Wasser gelöst wird. Die gelbe Lösung wird mit Methylenblau versetzt und das Methylenblau-

pikrolonat danach in Chloroform ausgeschüttelt. Zum Schluß wird der blaugrüne Chloroformauszug photometriert. Das Verfahren ermöglicht, Calciummengen von 10 bis 80 μg bei Abwesenheit anderer Ionen mit einem mittleren Fehler von rund 1% zu bestimmen.

Summary

A method is described for the photometric micro determination of calcium in which the calcium is precipitated by means of lithium picrolonate. The resulting calcium picrolonate is filtered with suction and dissolved in hot water. The yellow solution is treated with methylene blue and the methylene blue picrolonate then taken up in chloroform. Finally the blue-green chloroform extract is examined in the photometer. The method permits the determination of 10 to 80 μg of calcium in the absence of other ions; the mean error is about 1%.

Résumé

Description d'une méthode de microdosage photométrique du calcium comportant la précipitation du calcium par le picrolonate de lithium, la séparation par essorage du picrolonate de calcium obtenu et sa dissolution dans l'eau bouillante. La solution jaune est additionnée de bleu de méthylène et le picrolonate de bleu de méthylène formé est extrait par agitation avec du chloroforme. Finalement, l'extrait chloroformique vert bleu est déterminé par photométrie. La méthode permet de doser des quantités de calcium comprises entre 10 et 80 μg en absence d'autres ions, avec une erreur moyenne d'environ 1%.

Literatur

[1] *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*, Z. analyt. Chem. **86**, 98 (1931).
[2] *F. Alten*, *H. Weiland* und *E. Knippenberg*, Biochem. Z. **265**, 85 (1933); Chem. Abstr. **28**, 192 (1934); Z. analyt. Chem. **104**, 224 (1936).
[3] *R. Klement*, Z. analyt. Chem. **128**, 431 (1948); Angew. Chem. **62**, 51 (1950).
[4] *A. Bolliger*, Australian J. Exp. Biol. Med. Sc. **13**, 75 (1935).
[5] *G. Cohn* und *I. M. Kolthoff*, J. Biol. Chem. **148**, 711 (1943); Chem. Abstr. **37**, 6594 (1943).
[6] *P. L. Robinson* und *W. E. Skott*, Z. analyt. Chem. **88**, 417 (1932).
[7] *A. Bolliger*, Proc. Roy. Soc. New South Wales **67**, 240 (1933); Z. analyt. Chem. **105**, 45 (1936).
[8] *A. Bolliger*, Proc. Roy. Soc. New South Wales **68**, 197 (1935); Z. analyt. Chem. **111**, 124 (1937).
[9] *A. Bolliger*, Analyst **64**, 416 (1939).
[10] *A. Bolliger*, Proc. Roy. Soc. New South Wales **69**, 68 (1935).
[11] *N. P. Pentscheff* und *D. Chr. Nonowa*, C. r. acad. Bulgare sci. **7**, 45 (1954).
[12] *H. Krause*, Diss., Karlsruhe 1955.

Department of Chemistry, Derby and District College of Technology, Derby, England

Studies in Qualitative Analysis. III*

Separation of the Alkaline Earth Group

By

L. S. Bark

(Received May 31, 1957)

It is well known that significant losses of the alkaline earths can occur during the group precipitation. These losses are mainly due to:

1. Precipitation as carbonates in Group III.
2. Adsorption during the separation of PO_4^{3-} as zirconium phosphate.
3. Precipitation as sulphates in Group II and elsewhere.

The most serious losses are caused by 3; when the copper and arsenic groups are precipitated as sulphides from an acid solution in the presence of NO_3^-, oxidation of S^{2-} to SO_4^{2-} can occur under certain conditions, and elemental sulphur (which is often formed) is oxidised to sulphate ion when organic acids are being removed by oxidation with nitric acid.

This source of error was recognised by many of the earlier chemists and attempts were therefore made by them to separate the alkaline earths before precipitation by sulphide.

Browning and *Blumenthal*[1] precipitated alkaline earths with 10 per cent ammonium sulphate solution in the presence of ammonium acetate; the sulphate residue was reduced with sugar charcoal and the sulphides which were formed were then dissolved in 1 : 1 acetic acid.

Mee[2] used sodium sulphate as precipitant and brought the residue into solution by metathesis with sodium carbonate.

A method of removal of interfering ions and precipitation of the alkaline earth metal cations as sulphates has been described by *Holness*[3]. The solution, after removal of the silver, copper and arsenic groups, is treated with zirconyl chloride to remove the phosphate; and with concentrated nitric acid and concentrated sulphuric acid to remove

* Part II Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1847.

interfering organic radicals and to precipitate the alkaline earths. The sulphates formed are fused with solid sodium hydroxide, leached with sodium carbonate solution and dissolved in acetic acid.

The method of *Browning* and *Blumenthal* has the disadvantage that it is not easy to follow the course of the reduction and losses may occur owing to incomplete reaction.

The method described by *Mee* introduces the sodium ion and necessitates testing for sodium on the original sample: moreover barium sulphate is only metathesised in part during the reaction.

The method of *Holness* ignores any losses due to the formation of sulphate ion in Group II and there seems little point in applying it after this group. The separation of calcium is incomplete and this metal must be sought later in the course of the analysis.

It has been found by the present author that precipitation of the alkaline earths can be effected satisfactorily by the use of 4 *N* H_2SO_4 in an ethanolic medium, the sulphate being brought into solution after fusion with sodium carbonate by dissolving the carbonates formed in acetic acid. There is no significant loss of other metals by co-precipitation or similar phenomena.

The method has been used successfully by students in some of the Colleges represented on the Midland Committee for Qualitative Analysis.

Experimental

Recommended Procedure

After precipitation of Group I (Silver Group) adjust the volume to about 0.5 ml by evaporation. Add 0.25 ml of 4 *N* H_2SO_4 and about 1 ml of ethanol; stir the solution vigorously for 1 minute. Remove the precipitated sulphates by centrifuging.

Treatment of the Precipitate

Wash the precipitate of alkaline earth sulphates with a mixture of equal volumes of 4 *N* H_2SO_4 and ethanol. Discard the washings.

Boil with saturated ammonium acetate solution to dissolve any lead sulphate present, centrifuge while hot, and discard the solution.

Mix the residue with 5 times its weight of A. R. sodium carbonate and fuse in a nickel spoon until a clear and tranquil melt is obtained. Boil the spoon and contents in water, remove the spoon and centrifuge the mixture. Discard the solution (sodium sulphate and excess sodium carbonate).

Wash the residue with water, centrifuge and discard washings. Dissolve the residue (alkaline earth carbonates) in 4 *N* acetic acid.

Identify the individual cations by one of the usual methods.

Summary

It is recommended that the alkaline earth cations be separated immediately after the Silver Group. This overcomes partial losses caused by sulphate formation in the precipitation of the sulphide group, as carbonates and from adsorption on to the precipitated phosphates.

The cations are precipitated from a medium of 4 *N* H_2SO_4 and ethanol, fused with sodium carbonate, and the carbonates are dissolved in dilute acetic acid.

Zusammenfassung

Es wird empfohlen, die Erdalkalikationen im Analysengang unmittelbar nach der Silbergruppe abzutrennen. Man vermeidet hierdurch Verluste, die durch Sulfatbildung bei der Sulfidfällung, durch Carbonat und durch Adsorption an Phosphatniederschlägen verursacht werden. Die Erdalkalien werden mit 4-n Schwefelsäure bei Gegenwart von Äthanol gefällt, mit Natriumcarbonat geschmolzen und die entstandenen Carbonate in verd. Essigsäure gelöst.

Résumé

Il est recommandé de séparer les cathions alcalino-terreux immédiatement après le groupe de l'argent. Ainsi sont évitées des pertes partielles résultant de la formation de sulfates lors de la précipitation du groupe des sulfures, de la formation de carbonates et de l'adsorption sur les phosphates précipités.

Les cathions sont précipites à l'aide du système acide sulfurique 4 *N*-éthanol et fondus avec du carbonate de sodium; les carbonates sont ensuite dissous dans l'acide acétique dilué.

References

[1] *P. E. Browning* and *P. L. Blumenthal*, see *F. A. Gooch*, Methods in Chemical Analysis, 1st edition. New York: Wiley. 1912. p. 160.

[2] *A. J. Mee*, A New Scheme of Elementary Qualitative Analysis. London: Dent. 1942. pp. 11, 24.

[3] *H. Holness*, Advanced Inorganic Qualitative Analysis. London: Pitman. 1957. p. 63.

Aus dem Laboratorium der pharmazeutisch-chemischen Fabrik A. v. Waldheim, Wien

Zur Mikrobestimmung von Tropaalkaloiden

Von

M. Pöhm

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Juni 1957)

Zur quantitativen Mikrobestimmung der Tropaalkaloide haben sich von den bisher bekannten Verfahren[1–11] nur diejenigen als brauchbar erwiesen, die auf der Farbreaktion mit Wasicky-Reagens[12] basieren[9–11], wenn nur Mengen von höchstens 1 mg Alkaloid für die Bestimmung zur Verfügung stehen, wie dies bei der Analyse von Tabletten, Dragées usw. immer der Fall ist. Die papierchromatographischen Verfahren[13,14] lassen wohl erkennen, welches Tropaalkaloid vorliegt, die Fehlerbreite bei der quantitativen Auswertung beträgt jedoch nach unserer Erfahrung $\pm$ 40%.

Das sorgfältige Studium der genauen Bedingungen, unter denen die Wasicky-Reaktion für quantitative Zwecke am besten durchzuführen ist, verdanken wir *Jentzsch*[11], der auch feststellte, daß äquimolare Mengen verschiedener Tropaalkaloide durchaus nicht identische Färbungen liefern; das am stärksten abweichende Verhalten zeigt das Scopolamin.

Als wir das obige Verfahren zur Bestimmung von Scopolamin bzw. Atropinmethylbromid in Tabletten, die auch Mutterkornalkaloide bzw. Dihydroergotamin enthielten, heranziehen wollten, mußten wir erwartungsgemäß feststellen, daß die Lysergsäurederivate eine ähnliche, noch intensivere Färbung geben, so daß die Bestimmung der Tropaalkaloide daneben, selbst als Differenzmethode, nicht möglich scheint. Die Umsetzung der Lysergsäure in der zirka 90%igen Schwefelsäure mit dem p-Dimethylaminobenzaldehyd erfolgt vorwiegend wie die Umsetzung der Tropasäure im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1, im Gegensatz zur Reaktion der Lysergsäure in 55%iger Schwefelsäure (2 Lysergsäuren : 1 Aldehyd)[15]; unter letzteren Bedingungen reagiert die Tropasäure nicht, so daß die Bestimmung der Mutterkornalkaloide neben Tropaalkaloiden,

die in Hunderten von Spezialitäten nebeneinander vorliegen, keine Schwierigkeiten bereitet[16].

Wir fanden nun, daß Lysergsäure- und Dihydrolysergsäurederivate durch Abrauchen mit Bromwasser so weitgehend zerstört werden, daß keine Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd mehr eintritt; die Tropasäure scheint gegen diese Behandlung jedoch durchaus resistent zu sein, soweit man dies auf Grund der Farbreaktion beurteilen kann. Überraschenderweise zeigte sich, daß die Farbreaktion der Tropaalkaloide, nach dieser Bromeinwirkung ausgeführt, bei allen Tropaalkaloiden zu der gleichen lilaroten Färbung führt, die man auch mit reiner Tropasäure erhält. Zur quantitativen Bestimmung der Tropaalkaloide werden die Farblösungen mit der Reaktionslösung, die man aus dem Verdampfungsrückstand einer Standardlösung erhält, verglichen, wobei es nunmehr völlig gleichgültig ist, ob man diese Standardlösung aus reinster Tropasäure, Atropin, Scopolamin, Methylatropin usw. bereitet.

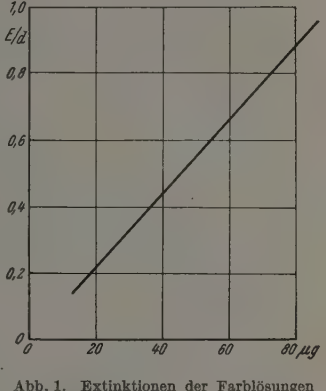


Abb. 1. Extinktionen der Farblösungen in Abhängigkeit von der vorliegenden Menge Tropasäure, gemessen im Beckman-Universalspektrophotometer bei 500 mμ oder im Zeiss-Pulfrich-Photometer mit Filter „S 50"

Arbeitsvorschrift

Die hier für die Bestimmung der Tropaalkaloide in Tabletten angegebene Arbeitsvorschrift läßt sich sinngemäß in einfacher Weise auch auf andere pharmazeutische Zubereitungen, z. B. auch auf Extr. Bellad. usw., anwenden.

Eine gewogene Menge in einer Achatreibschale fein pulverisierter Tabletten, entsprechend einer Menge von 0,5 bis 1 mg Atropin oder Scopolamin, wird in eine 150-ml-Medizinflasche gebracht, 120 ml Äther und 1 ml 10%iges Ammoniak werden zugefügt und nach gutem Verschließen mittels eines Korkes wird 2 Stunden fest geschüttelt. 100 ml des durch einen Wattebausch filtrierten Ätherextraktes werden in einem Scheidetrichter mit je 10 ml 0,05-n Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsauren Auszüge in einem 50-ml-Meßkölbchen gesammelt. 30 ml dieser Flüssigkeit werden in einem Scheidetrichter mit 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht und sofort dreimal mit je 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird in einer Eprouvette (25 × 100 mm) vollständig verdampft, indem diese in ein siedendes Wasserbad eingehängt wird. Zum Rückstand werden 3 Tropfen frisch bereitetes Bromwasser gegeben; dieses wird ebenfalls abgedampft und der verbleibende Rückstand mit wenigen Tropfen Methanol aufgenommen; nach neuerlicher Zugabe von 3 Tropfen Bromwasser wird die Lösung wieder verdampft. Der Rückstand wird 2 Stunden im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Nun versetzt man den Rückstand in der

Eprouvette mit 7 Tropfen Wasicky-Reagens, wobei darauf zu achten ist, daß der gesamte Rückstand befeuchtet wird, und läßt 2 Minuten stehen; hierauf wird die Eprouvette genau 180 Sekunden in ein siedendes Wasserbad eingehängt und anschließend sofort 15 Sekunden in eine Eis-Wasser-Mischung. Darauf fügt man 5,0 ml reinstes Essigsäureanhydrid zu und durchmischt gut durch Schwenken. Nach 30 Minuten wird die braunlila gefärbte Flüssigkeit in einem Spektrophotometer bei 500 mμ oder im Zeiss-Stufenphotometer unter Verwendung des Filters „S 50" photometriert. Die gefundene Alkaloidmenge entspricht dem Gehalt der halben Einwaage.

Das Wasicky-Reagens ist eine Lösung von 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 9 g genau 88%iger Schwefelsäure. Die in der Abb. 1 wiedergegebenen Extinktionen werden nur dann erhalten, wenn das Reagens aus analysenreinem Aldehyd mit genau titrierter, reinster Schwefelsäure bei 0° frisch bereitet wird. Deshalb ist es für die Praxis vorteilhaft, das Reagens längere Zeit hindurch zu verwenden und sich stets eine neue Meßkurve zu bestimmen. Hierzu verwendet man eine Lösung von 0,500 g Atropin in 1000 ml 0,001-n Salzsäure, die für diesen Zweck mehrere Jahre lang haltbar ist.

Die folgende Tabelle soll das Umrechnen der gefundenen Daten auf die einzelnen Tropaalkaloide erleichtern.

Gefunden	Gesucht	Faktor
Tropasäure	Atropin	1,741
„	Atropinsulfat	2,091
„	Atropinmethylbromid	2,313
„	Scopolamin	1,826
„	Scopolaminhydrobromid	2,638
Atropin	Tropasäure	0,574

Testanalysen von diversen pharmazeutischen Spezialitäten:

Deklarierter Gehalt eines Dragées:	Gefunden:
0,08 mg Scopolaminhydrobromid (neben 0,16 mg Dihydroergotamintartrat)	0,076; 0,079; 0,081
0,10 mg Atropinmethylbromid (neben 0,25 mg Mutterkornalkaloiden)	0,103; 0,101; 0,098
0,10 mg Belladonna-Gesamtalkaloide (neben 0,3 mg Ergotamintartrat)	0,093; 0,095; 0,094 (ber. als Atropin)

Zusammenfassung

Ein photometrisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Tropasäure und deren Derivaten wird beschrieben, das auf der Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd beruht. Begleitstoffe, die diese Reaktion ebenfalls geben, werden durch eine Brombehandlung zerstört.

Summary

A photometric procedure is described for the micro determination of tropic acid and its derivatives. It is based on the reaction with *p*-dimethylaminobenzaldehyde. Accompanying materials, which likewise give this reaction, are destroyed by a bromine treatment.

Résumé

Description d'une méthode photométrique de microdosage de l'acide tropique et de ses dérivés, basée sur leur réaction avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde. Les produits simultanément présents qui donnent la même réaction sont détruits par un traitement au brome.

Literatur

[1] *E. Schulek* und *F. Szeghö*, Pharmaz. Zentralhalle **72**, 497 (1931).
[2] *H. Flück*, Pharm. Acta Helv. **8**, 38 (1933).
[3] *L. Dick*, J. Amer. Pharmaceut. Assoc. **22**, 24 (1933).
[4] *D. T. Wilson*, J. Amer. Pharmaceut. Assoc. **27**, 398 (1938).
[5] *R. Eckert*, Pharmaz. Zentralhalle **81**, 373 (1940).
[6] *P. Rozsa*, Ber. ungar. Pharm. Ges. **21**, 183 (1947).
[7] *N. L. Allport* und *E. S. Wilson*, Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **12**, 390 (1939).
[8] *F. Durick, J. S. King, P. A. Ware* und *G. Cronheim*, J. Amer. Pharmaceut. Assoc., Sci. Ed. **39**, 680 (1950).
[9] *F. H. L. van Os*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **64**, 35 (1945).
[10] *K. R. Gottlieb*, Dansk Tidskr. Farmac. **24**, 40 (1950).
[11] *K. Jentzsch*, Scientia pharmaceut. **20**, 6 (1952).
[12] *R. Wasicky*, Z. analyt. Chem. **54**, 393 (1915).
[13] *K. Jentzsch*, Scientia pharmaceut. **20**, 216 (1952).
[14] *J. Reichelt*, Pharmazie **9**, 968 (1954).
[15] *M. Pöhm*, Arch. Pharmaz. **286**, 509 (1953).
[16] *M. Pöhm*, Österr. Apothek.-Ztg. **7**, 345 (1953).

Laboratoire de recherches micro-analytiques, 11, rue Pierre Curie, Paris, 5e

Étude de la distribution des ions sur colonnes échangeuses

Par

Mlle **Claude Rocchiccioli**

Avec 2 Figures

(Reçu le 24 juin 1957)

On a tendance à l'heure actuelle à rapporter les séparations sur colonnes échangeuses d'ions et sur colonnes chromatographiques au même processus, et à ne donner qu'un seul énoncé pour la chromatographie. Dans les deux phénomènes, certains modes opératoires peuvent être et sont d'ailleurs identiques; certaines absorptions sont dues, en réalité, à des échanges d'ions sur corps amphotères.

Or, avec une colonne d'alumine, par exemple, il est relativement facile après passage d'une solution, de déceler visuellement, ou par éclairage en ultraviolet, ou par la méthode du pinceau, la position des anneaux et de les identifier par leur couleur ou par leur spectre d'absorption ou de fluorescence. Dans le cas d'une résine d'emploi courant, les choses ne se passent pas ainsi; la couleur généralement sombre, l'état de granulation, etc., ne permettent pas de connaître à quelle hauteur exacte le corps permuté s'est fixé. Jusqu'ici, les physico-chimistes et les analystes ne s'en sont guère préoccupés. Dans la pratique, en effet, quand la fixation est faite, on ne découpe pas la colonne de résine; on essaie d'en chasser par un électrolyte convenable les ions provisoirement captés, en ayant soin de les faire sortir individuellement de la colonne.

En vue de recherches théoriques futures sur le mécanisme de l'échange, il pouvait paraître intéressant de connaître comment se fait la distribution d'une ou de deux substances en fonction de la hauteur, ne serait-ce que pour savoir si l'on peut toujours assimiler un tube contenant de la résine à une colonne à plateaux industrielle.

Le présent travail a été entrepris afin de combler une lacune et de préciser en quel endroit d'une colonne se fixent différents ions de valences variées.

Pour cela, nous avons eu l'idée d'empiler dans un tube vertical, *huit* sachets faits de mousseline, et munis de fils numérotés; ces sachets sont garnis complètement de résine (résine cation Ionac). Après écoulement à vitesse donnée d'une certaine quantité d'électrolyte, on lave l'ensemble avec de l'eau pure, on isole les sachets et l'on dépermute individuellement leur contenu. Une analyse gravimétrique, volumétrique ou spectrocolorimétrique, suivant le cas, permet de connaître d'une façon précise la quantité de substance étrangère retenue dans chacun d'eux, et par suite, le gradient de distribution de cette substance en fonction de la hauteur.

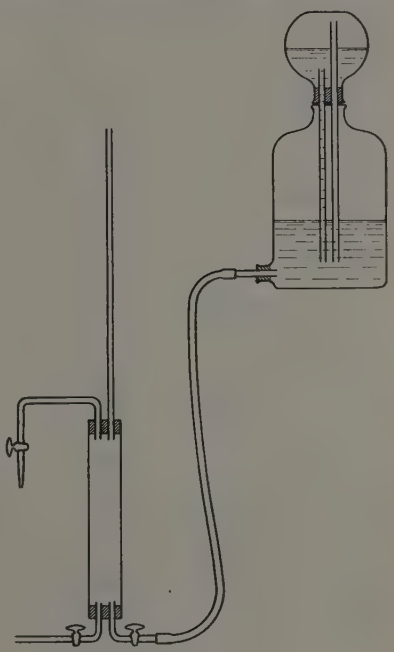


Fig. 1

Partie expérimentale

Description de l'appareil

L'appareil utilisé comporte un tube de verre de 35 mm de diamètre et de 30 cm de hauteur, disposé verticalement. On ferme l'extrémité supérieure par un bouchon de caoutchouc à deux trous dont l'un porte un tube de niveau et l'autre, un tube en *U* descendant muni d'un robinet de verre. La colonne est fermée à la base par un autre bouchon de caoutchouc à deux trous muni de deux robinets de verre. L'un sert à la vidange, l'autre est relié par un tuyau en matière plastique à un flacon de Mariotte de 3 litres surmonté d'un ballon de garde de 500 ml. Le flacon de Mariotte est placé à 40 cm environ au-dessus du sommet de la colonne et le tube de niveau doit arriver jusqu'au niveau du liquide dans le flacon.

Ce dispositif permet de faire passer des liquides à une vitesse constante et il évite la formation de bulles d'air.

On a utilisé pour la confection des sacs, une mousseline comportant 40 fils par cm; ces sacs ont la forme de petits cylindres de 3 cm de hauteur et de 3 cm de diamètre. Leur fond est plat, et on les ferme par un fil coulissant suffisamment long pour pouvoir les retirer facilement.

L'échangeur réparti dans les huit sacs est placé dans le tube entre deux tampons de coton de verre. Il s'élève environ jusqu'aux trois-quarts de la hauteur.

Utilisation de l'appareil

On a utilisé cet appareil pour mettre l'échangeur sous la forme acide. On fait passer de l'acide chlorhydrique environ normal à travers le lit d'échangeur jusqu'à ce que le produit sortant ait la même concentration que l'acide entrant. Pour cela, on neutralise l'un et l'autre avec la même soude. Quand ceci est réalisé, on rince l'appareil, et on remplace l'acide du flacon par de l'eau distillée que l'on dirige à travers l'échangeur pour éliminer l'acide chlorhydrique qui mouille les grains. On opère ainsi jusqu'à ce que le liquide sortant ne présente plus de réaction acide (papier indicateur de p_H). On enlève alors le bouchon supérieur et laisse égoutter l'eau par le robinet de vidange.

Vitesse de passage

Cette vitesse est de l'ordre de 3 à 5 ml par cm^2 et par min. Dans les expériences, on a fermé les deux robinets du bas et versé le liquide par le haut jusqu'à ce que la colonne n'absorbe plus de liquide. Les 200 cm^3 d'échangeur étaient saturés de liquide en quelques minutes et on laissait liquide et échangeur en présence pendant une dizaine de minutes.

Concentration des solutions

On a toujours utilisé des solutions environ 0,1 *N*.

Acidité des solutions

Les solutions utilisées étaient parfois neutres. D'autres possédaient un p_H assez bas (2 à 3), comme celles de chlorure de fer-III et de chlorure d'aluminium. Il a fallu alors, pour dépermuter ces ions, utiliser un acide plus concentré.

Lavage

On procède ensuite au lavage du lit d'échangeur pour déplacer la solution qui reste dans la colonne; on utilise pour cela de l'eau distillée. L'opération est terminée lorsque le liquide sortant ne contient plus les cations de la solution primitive, du moins jusqu'à la limite de sensibilité des réactifs analytiques utilisés.

Elution

On a effectué l'élution avec de l'acide chlorhydrique dont la concentration a varié de *N* à 3 *N* suivant les cations:

N pour les cations monovalents,
2 *N* pour les cations bivalents,
3 *N* pour les cations trivalents.

Pour éluer le thorium, on a utilisé de l'acide sulfurique 6 *N*. L'opération de lavage terminée, on a sorti les sacs de la colonne, élué chaque sac séparément en versant de l'acide sur son contenu jusqu'à ce que le liquide

sortant ne contienne plus l'ion étudié. Les essais qualitatifs nécessaires ont été effectués à la goutte sur plaquette, sur papier ou en microtube. Puis, on a dosé les cations dans chaque sac élué.

Remise en état

L'élution terminée, on remet les sacs dans la colonne et on les lave avec de l'eau distillée en utilisant l'appareil décrit plus haut. On fait passer de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide sortant ait le même p_H que l'eau distillée. On arrête alors le passage de l'eau et laisse égoutter les sacs. L'appareil est alors prêt à fonctionner pour une nouvelle expérience.

Cations utilisés

Nous avons pris des solutions contenant un seul cation, puis des solutions renfermant deux cations de même valence:

cations monovalents: sodium et ammonium,
cations bivalents: magnésium, zinc, nickel, cadmium,
cations trivalents: fer et aluminium,
cation tétravalent: thorium.

Résultats analytiques

A. Cations monovalents

Etude de l'ion sodium Na^+

Nous avons utilisé une solution 0,1 *N* de chlorure de sodium. La recherche a été faite sur plaquette noire avec le réactif à l'acétate d'uranium-VI et à l'acétate de zinc de *Kolthoff*[1].

Le dosage a été réalisé par la méthode de *Barber* et *Kolthoff* en pesant le précipité de zinc-uranylacétate de sodium séché à 60° pendant trente minutes. La solution acide a été préalablement neutralisée par l'oxyde de zinc. Le mode opératoire est celui d'*Hopkin* et *Williams*[2].

Seuls les deux premiers sacs à partir du haut retiennent le sodium comme on le voit sur la courbe 1 de la Fig. 2.

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids de sodium en mg
1	340	53
2	93	10
3 à 8		0

Etude de l'ion ammonium NH_4^+

Nous avons choisi une solution de chlorure d'ammonium 0,1 *N*. La recherche qualitative s'est effectuée à l'aide du réactif de *Nessler*[3].

Le dosage a été effectué par la méthode de *Kjeldahl*.

Cette fois encore, les deux premiers sacs retiennent le cation ammonium comme on le voit sur le tableau suivant et sur la courbe 2 de la Fig. 2.

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids d'ammonium en mg
1	280	79
2	245	16
3 à 8		0

Etude des ions sodium et ammonium mélangés

On a préparé une solution 0,1 *N* en chlorure de sodium et en chlorure d'ammonium. Les procédés analytiques utilisés sont les mêmes que ci-dessus. Seuls les deux premiers sacs retiennent les deux ions qui restent donc mélangés sur la résine choisie.

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids d'ammonium	Poids de sodium
1	380	100	35
2	295	19	8
3 à 8		0	0

B. Cations bivalents

Nous avons étudié, d'une part, le magnésium et le zinc, d'autre part, le nickel et le cadmium.

Etude de l'ion magnésium Mg^{++}

Nous avons pris une solution 0,1 *N* de chlorure de magnésium. La recherche qualitative s'est effectuée à l'aide du jaune titane[4]. Pour le dosage, on a utilisé la méthode de *Berg*: précipitation par la solution alcoolique d'oxine à 1% à p_H 8—9. Puis, on a dissous sur filtre, le précipité dans l'acide chlorhydrique chaud et titré la solution obtenue par une liqueur *N*/10 de bromure-bromate de potassium[5], en prenant comme indicateur le rouge de méthyle qui passe du rouge au jaune. A 1 ml de bromate de potassium 0,1 *N* correspond 0,304 mg de magnésium.

Comme on l'aperçoit sur le tableau suivant et sur la courbe 3 de la Fig. 2, chaque sac contient du magnésium et l'on constate un maximum inattendu au 6ème sac.

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids de magnésium en mg
1	580	38
2	130	6
3	58	7
4	62	10
5	66	12
6	72	15
7	50	9,5
8	46	5,5

Etude de l'ion zinc Zn^{++}

Nous avons utilisé une solution 0,1 *N* de chlorure de zinc. Pour la recherche, on met en œuvre le trouble jaune-verdâtre donné par l'oxine vers p_H 5—6.

Pour le dosage, on a précipité le zinc par l'oxine à p_H 4,5, puis, on a terminé, comme dans le cas du magnésium, par une volumétrie à l'aide du mélange bromure-bromate. A 1 ml de bromate *N*/10 correspond 0,8172 mg de zinc[6].

On observe, comme dans le cas du magnésium, un maximum de concentration dans le sixième sac (courbe 4 de la Fig. 2):

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids de zinc en mg
1	110	86,5
2	86	15,5
3	78	5
4	90	12,5
5	100	26
6	180	73,5
7	110	47,5
8	100	42,5

Etude des ions magnésium et zinc en mélange

On prend une solution *N*/10 en chlorures de magnésium et de de zinc. Les recherches qualitatives s'effectuent comme il a été dit ci-dessus.

Pour le dosage, on a profité du fait que l'oxinate de magnésium ne précipite qu'à p_H supérieur à 8. On a pu ainsi séparer le zinc du magnésium en précipitant le premier seul à p_H 4,5, puis, en dosant le magnésium dans la liqueur filtrée.

On observe toujours un maximum de concentration dans le 6ème sac comme on le voit dans ce tableau:

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids de zinc en mg	Poids de magnésium en mg
1	140	68,5	10,5
2	140	9	2
3	120	8	1,5
4	85	9	1,5
5	80	15	2
6	112	27,5	4,5
7	90	27	3,5
8	85	26,5	3

Etude du cation nickel Ni^{++}

Nous avons employé une solution *N*/10 de chlorure de nickel $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$.

La recherche s'est faite avec la diméthylglyoxime.

Pour le dosage, nous avons choisi la gravimétrie à l'aide du complexe de sodium du même réactif. On a filtré sur creuset à soie de verre et séché le précipité à 115—120° pendant 45 minutes.

La grande majorité des ions Ni^{++} se retrouve dans le premier sac; on ne trouve qu'une trace dans le deuxième (courbe 5 de la Fig. 2).

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids de nickel en mg
1	310	196
2		traces
3 à 8		0

Etude du cation cadmium Cd^{++}

Le sel choisi est le chlorure en solution 0,1 *N*. Pour la recherche, on a utilisé simplement la formation d'hydroxyde blanc avec la soude. Pour le dosage, on a précipité le cadmium avec une solution alcoolique d'oxine à 2%. On a rendu la liqueur alcaline par la soude, puis, on l'a traitée par l'acide acétique jusqu'à disparition du trouble. On a filtré sur creuset de soie de verre et séché le précipité à 280°. Le tableau suivant et la courbe 6 de la Fig. 2 indiquent que seuls les deux premiers sacs retiennent le cadmium.

Numéro de sacs	Volume élué en ml	Poids de cadmium en mg
1	275	78
2	138	33
3 à 8		0

Etude des cations nickel et cadmium mélangés

On prend une solution *N*/10 de chlorures de nickel et de cadmium.

Pour l'analyse qualitative, on recherche le nickel avec la diméthylglyoxime et le cadmium avec le cadion[8].

Pour le dosage, on a fait la gravimétrie du nickel par le dérivé sodé de la diméthylglyoxime et dosé dans la liqueur filtrée, le cadmium par l'oxine.

Les deux premiers sacs retiennent seuls le nickel et le cadmium. On le voit dans le tableau suivant:

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids de nickel en mg	Poids de cadmium en mg
1	500	135	182
2	145	12,5	51
3 à 8		0	0

C. Cations trivalents

Nous avons étudié le fer et l'aluminium.

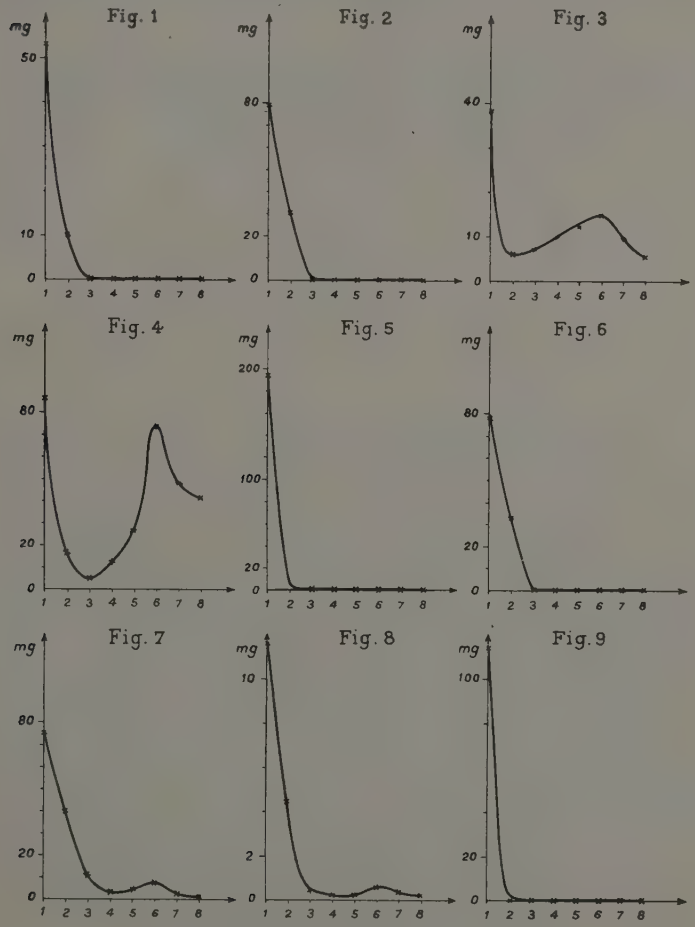


Fig. 2. Les numéros des sacs sont portés en abscisses

Etude du cation Fe^{+++}

La solution utilisée était décinormale en chlorure $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Pour la recherche qualitative, on a utilisé la coloration rouge sang donnée par un thiocyanate.

Puis le fer a été dosé volumétriquement par le permanganate de potassium après réduction à la bivalence par le zinc (méthode de *Margueritte*): à 1 ml de permanganate 0,02 *N* correspond 1,116 mg de fer.

Le tableau ci-dessous et la courbe 7 de la Fig. 2 laissent apparaître que tous les sacs contiennent du fer avec un léger maximum au sixième sac.

Numéro des sacs.	Volume élué en ml	Poids de fer en mg
1	600	75
2	530	40
3	280	11
4	215	2,7
5	190	3,6
6	200	6,7
7	130	1,4
8	125	1,0

Etude du cation aluminium Al^{+++}

On a pris une solution 0,1 *N* de chlorure d'aluminium. La recherche s'est effectuée avec l'alizarine S en faisant virer la coloration violette obtenue au brun rouge avec des vapeurs d'ammoniac[9].

On a dosé l'aluminium par spectrophotométrie à l'aide de l'aluminon et en utilisant l'appareil de *Jean* et *Constant*. Le mode opératoire est décrit par *Sandell*[10]. Le réactif utilisé comprenait: 0,50 g d'aluminon, 150 ml d'acide sulfurique concentré, 1 g de gomme arabique, 150 g d'acétate d'ammonium et possédait un p_H de 4,05—4,10.

La solution étalon était formée par 51,5 mg d'alun de potassium dissous dans 50 ml d'eau, ce qui correspond à 29,3 μg d'aluminium par ml. On a tracé la courbe d'étalonnage avec 6 solutions dont les concentrations étaient entre elles comme 15, 12, 9, 6, 3 et 0. Tous les sacs contiennent de l'aluminium, et l'on observe un maximum dans le sixième sac. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous et dans la courbe 8 de la Fig. 2.

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids d'aluminium en mg
1	180	11,7
2	310	4,5
3	200	0,4
4	305	0,25
5	390	0,2
6	635	0,5
7	595	0,4
8	235	0,2

Etude des cations fer et aluminium mélangés

Nous avons utilisé une solution 0,1 *N* de chlorures de fer-III et d'aluminium. La recherche qualitative a été effectuée avec les réactifs précédents.

Le dosage s'est effectué sur deux parties aliquotes; sur l'une, on a dosé le fer par le permanganate, sur l'autre, on a effectué la colorimétrie de l'aluminium avec l'aluminon. On a complexé le fer-III avec l'acide thioglycolique. Les résultats obtenus sont nets. Les deux sortes d'ions se fixent dans tous les sacs, et l'aluminium se fixe davantage en présence de fer.

Numéro des sacs	Volume élue en ml	Poids de fer en mg	Poids d'aluminium en mg
1	985	55	50
2	870	19,5	11,5
3	515	6,9	2,2
4	410	5,5	2,0
5	335	5,2	1,75
6	355	7,1	2,0
7	250	3,4	1,6
8	245	2,9	1,0

D. Cation tétravalent

Nous avons étudié l'ion thorium Th^{++++}; pour cela, nous avons opéré sur Amberlite IR-120 car l'échangeur utilisé jusqu'à présent ne retient pas le thorium. L'élution a été effectuée par l'acide sulfurique 6 *N*.

La liqueur utilisée est une solution 0,1 *N* de nitrate $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$.

Pour la recherche qualitative, on a utilisé la formation d'iodate blanc en milieu fortement nitrique[11]. Pour le dosage, on a précipité le thorium par une solution aqueuse à 1% d'acide sébacique; on filtre sur soie de verre et sèche le précipité à 110° pendant 10 minutes, suivant le procédé décrit par *Duval*[12].

Le thorium est difficile à éluer. Il ne s'est fixé que dans le premier sac; le liquide élué du deuxième sac donne une réaction juste à la limite de perceptibilité. Voir la courbe 9 de la Fig. 2.

Numéro des sacs	Volume élué en ml	Poids de thorium en mg
1	225	117
2		trace
3 à 8		0

Nous n'avons pas réussi à fixer d'autre cation tétravalent.

Conclusion

Nous avons étudié, sur des couples de métaux monovalents, bivalents, trivalents, et sur un métal tétravalent, la position de la fixation sur une colonne échangeuse d'ions.

Les résultats sont variables d'un métal à l'autre, lorsqu'on garde toujours le chlorure comme anion. La distribution s'établit ainsi:

pour le sodium et l'ammonium	dans les deux premiers sacs,
le magnésium et le zinc	dans tous les sacs, et surtout dans le premier et le sixième,
le nickel et le cadmium	dans les deux premiers sacs, surtout dans le premier,
le fer et l'aluminium	dans tous les sacs, surtout dans le premier et faible maximum dans le sixième,
le thorium	dans le premier,

comme on le voit sur les courbes précédentes de distribution, fournies par des analyses précises.

Le premier sac, soit $^1/_8$ de la hauteur retient toujours la plus grande partie de la substance. Le phénomène semble donc distinct de la chromatographie sur colonne avec lequel on a tendance à le confondre. Dans la plupart des cas, il y aura avantage, dans la suite, à opérer sur des colonnes plates, de grande surface, plutôt que sur des colonnes longues et étroites, sauf bien entendu, lorsqu'il y a un résidu dans le sixième sac.

Il reste à trouver une explication théorique pour les modes de distribution des substances sur la colonne. La présence de certains ions dans le sixième sac (aux $^3/_4$ de la hauteur) semble indiquer que, fixés en cet endroit, ils ont été soumis à deux forces égales et opposées, de la même façon que certaines vapeurs dans une colonne à plateaux. Le phénomène, cependant, n'est pas fonction du poids atomique, du rayon atomique, de la valence. Nous croyons plutôt que le phénomène est dû à un mélange de solvates différents qui sont séparés sur la colonne. Les chlorures de sodium et d'ammonium sont anhydres. Dans l'eau, ils ne donnent pas de solvates. *C. Duval* a montré que le spectre d'absorption infrarouge du chlorure d'ammonium à l'état solide est identique à celui de la solution aqueuse. Certains chlorures au contraire peuvent donner deux ou plusieurs hydrates qui sont mélangés, en équilibre, à la température de l'expérience. L'un de ces hydrates (ou plutôt solvates) se permuterait dans le sac frontal (éventuellement avec une valeur décroissante dans les autres), tout en chassant l'autre hydrate un peu plus loin. Mais, pourquoi, le sixième et non pas le cinquième sac? On pourrait peut-être vérifier partiellement l'hypothèse en déplaçant l'équilibre entre les deux sortes d'hydrates, par exemple par chauffage, et l'expérience apparaît, sinon

impossible, du moins délicate. On peut espérer que le spectre infrarouge pourra révéler de tels mélanges en solution aqueuse, mais, nous sommes là dans un cercle vicieux, car c'est l'échange d'ions qui permettra de donner une explication pour des spectres compliqués. Quant aux mesures de conductibilité, de moment dipolaire, de parachor, de constante diélectrique, etc., que nous avons à notre disposition pour aborder l'étude d'un milieu aqueux, elles fournissent des valeurs moyennes, mais ne caractérisent pas les constituants d'un mélange. Nous devons donc attendre, de la part de l'absorption (éventuellement de la diffusion Raman) un éclaircissement pour interprêter ces phénomènes inattendus.

Une conclusion pratique découle de notre travail. Il semble impossible de séparer deux substances d'après leur hauteur de fixation comme dans le cas d'une colonne chromatographique. Nous avons montré que deux ions de même valence se distribuaient sensiblement à la même hauteur. Il faut donc bien se résigner à utiliser le procédé d'élution, trouvé empiriquement, avec des liquides bien choisis, pour réaliser cette opération.

Résumé

L'auteur étudie la distribution de divers ions seuls ou mélangés sur une résine cationique, par voie semimicro-analytique.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Säule, die aus acht mit einem Ionenaustauscher gefüllten Säckchen bestand, wurde die Verteilung von Metallionen verschiedener Wertigkeit aus reinen Lösungen oder Gemischen untersucht. Verwendet man stets Chloride der betreffenden Metalle, so werden Natrium und Ammonium in den beiden ersten Säckchen, Magnesium und Zink in allen Säckchen, insbesondere im ersten und sechsten, Nickel und Cadmium in den beiden ersten, insbesondere im ersten, Eisen und Aluminium in allen, insbesondere im ersten und sechsten, Thorium im ersten Säckchen zurückgehalten. Diese von Atomgewicht und Wertigkeit unabhängigen Ergebnisse stehen möglicherweise mit der Bildung von Solvaten und deren verschiedener Stabilität im Zusammenhang.

Summary

A column constructed from eight sacks filled with ion exchangers was used to study the distribution of metal ions of various valency from pure solutions or mixtures. If the chlorides of the metals are used in all cases, sodium and ammonium are retained in the first two sacks; magnesium and zinc in all sacks, especially in the first and sixth; iron and aluminium in all, particularly the first and sixth; nickel and cadmium in the first two, particularly the first; thorium in the first sack. These findings, which are independent of the atomic weight and valency, are possibly related to the formation of solvates and their various stabilities.

Bibliographie

[1] *C. Duval*, Traité de micro-analyse minérale. Tome 1. Paris: Presses scientifiques internationales. 1954. p. 135.

[2] *Hopkin* et *Williams*, Organic Reagents for Metals, 4ème édition. Londres: 1946. p. 160.

[3] 2ème Rapport de la commission des réactions analytiques. Bâle: Wepf. 1945. p. 203.

[4] l. c. [3], p. 182.

[5] l. c. [1], p. 303.

[6] *R. Fresenius* et *G. Jander*, Handbuch der Analytischen Chemie. 3. Teil, Bd. IIb. Berlin: Springer-Verlag. 1945. p. 111.

[7] l. c. [2], p. 43.

[8] l. c. [3], p. 25.

[9] l. c. [3], p. 92.

[10] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determinations of Traces of Metals, 2ème édition. New York: Interscience. 1950. p. 148.

[11] l. c. [3], p. 128.

[12] *C. Duval*, Traité de micro-analyse minérale. Tome II. Paris: Presses scientifiques internationales. 1955. p. 88.

College of Technology, Birmingham; Coventry Technical College; Gloucester Technical College, and Chemistry Department, University of Birmingham, England

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. IV*

A Test for the Detection of Tin-IV

By

D. Bailey, W. M. Dowson, R. Harrison, and **T. S. West**

(Received June 24, 1957)

Most of the confirmatory tests used for tin in qualitative analysis are based on prior reduction of tin-IV to tin-II and subsequent utilisation of the powerful reducing action of the latter. These tests are unsatisfactory in that they are not only non-specific, but require prior reduction of the tin solution. In the scheme of analysis which we use, tin is precipitated with the other alkali-soluble sulphides of the copper group as stannic sulphide. It is subsequently brought into solution by selective extraction with 4 *N* hydrochloric acid and separated from arsenic and antimony by reprecipitation of the latter with hydrogen sulphide. Various tests were examined for the confirmation of tin in this solution. As mentioned previously, most of these were unsatisfactory. 3 : 4-Toluene dithiol[1] was examined, but not selected because of its lack of stability and relatively high cost. Attention was finally restricted to two tests for tin-IV. The two reagents were 4-hydroxy-3-nitro phenyl arsonic acid[2] and *N*-benzoylphenylhydroxylamine[3]. Phenyl arsonic acid gives a precipitate with tin in acid solution, but in most respects it is less satisfactory than *N*-benzoylphenylhydroxylamine.

N-Benzoylphenylhydroxylamine was first proposed by *Shome*[3] as an alternative to cupferron for the determination of iron-III, copper and aluminium. The complexes formed with these metals were of stoicheiometric composition and could be weighed without ignition to the oxide. *Shome* commented that tin and zirconium interfered by forming precipitates even in acid solution. Later, *Ryan* and *Lutwick*[4] investigated

* Part III, Mikrochim. Acta [Wien], 1958, 117.

the reaction with tin, showing that first of all the reagent reduces tin-IV to tin-II and then precipitates the stannous chloride as an addition compound $(C_{13}H_{11}O_2N)_2SnCl_2$ over the range 1–8% hydrochloric acid. Subsequently the same authors[5] examined a series of *N*-substituted arylhydroxylamines as possible reagents. They concluded that in acid solutions (> 1% hydrochloric acid) only vanadium, tin, zirconium and titanium were precipitated, and that *N*-benzoylphenylhydroxylamine appeared to be the best reagent for tin.

In the present study, attention was paid only to the suitability of the *N*-benzoylphenylhydroxylamine reagent as a confirmatory test for tin-IV under the conditions obtaining in inorganic semi-micro qualitative analysis. The precipitate is obtained in an easily visible white form which deposits immediately even from moderately dilute solution (i. e. 0.1 mg/ml) and with a slight delay from yet more dilute solution. The optimum acidity for precipitation appears to be 0.5–0.6 *N* hydrochloric acid. Above and below this acidity the reagent is less sensitive and precipitates take longer to form. In 0.6 *N* hydrochloric acid the sensitivity is of the order of 0.03–0.04 mg. Under comparable conditions the solution in a blank-test remains clear. The limit of sensitivity can be extended according to the time which the observer allows to elapse, and of course with his personal assessment of the visibility of the precipitate, which will show up as a faint turbidity in very dilute solution. Under the conditions of the arsenic-sulphide group, when the acidity of the solution is ca. 4 *N*, an immediate and positive test is obtained with the amount of tin-IV likely to be present in qualitative analysis. Arsenic and antimony are the most probable contaminants of tin in these circumstances. If a substantial amount of antimony is present in the solution being tested for tin it will yield a precipitate with the reagent and will also hydrolyse, but this behaviour is easily masked by addition of tartaric acid to the solution. A 1% reagent solution in 50% acetic acid was found to be most suitable for the purposes of qualitative analysis. The reagent thus prepared is stable for a period of weeks, but a year-old reagent solution was found to give a positive blank test with hydrochloric acid alone; hence old solutions should always be tested by first adding hydrochloric acid.

Experimental

Reagents

N-Benzoylphenylhydroxylamine (Messrs. Light & Co.).

Dissolve 1 g in 50 ml of glacial acetic acid, with warming if necessary, and dilute to 100 ml with distilled water.

Tartaric Acid. Dissolve 30 g of tartaric acid in 100 ml of distilled water.

Procedure

Take 4 drops of the test solution and add 4 drops of 30% tartaric acid. Dilute with 4–5 drops of distilled water and add 6 drops of 1% *N*-benzoylphenylhydroxylamine reagent. A white precipitate indicates tin. Under the conditions of qualitative analysis this test is specific for tin within the alkali-soluble sulphide group.

Acknowledgements

We are indebted to Dr. *M. E. Foss* of Gloucester Technical College who synthesised samples of the reagent for us before it became available commercially.

Summary

A sensitive test employing *N*-benzoylphenylhydroxylamine as reagent for the detection of tin in qualitative semi-micro inorganic analysis is described. At the optimum acidity of 0.6 *N* HCl an easily visible white precipitate of the addition compound is observed with as little as 0.03 mg of tin in a final volume of 1 ml.

Zusammenfassung

Ein empfindlicher Nachweis von Zinn mit Hilfe von *N*-Benzoylphenylhydroxylamin für Zwecke der qualitativen anorganischen Halbmikroanalyse wurde beschrieben. In 0,6-n salzsaurer Lösung tritt ein gut sichtbarer weißer Niederschlag der Additionsverbindung mit nur 0,03 mg Zinn im Milliliter endgültiger Lösung auf.

Résumé

Description d'un test sensible permettant de déceler l'étain en semimicroanalyse minérale qualitative avec la N-benzoyl phenylhydroxylamine comme réactif. Pour l'acidité optimum de l'acide chlorhydrique 0,6 N, on observe un précipité blanc très net du composé d'addition pour des quantités d'étain de l'ordre de grandeur de 0,03 mg dans un volume final de 1 ml.

References

[1] *R. E. D. Clark*, Analyst **62**, 661 (1937).
[2] *P. Karsten, H. L. Kies* and *J. J. Walraven*, Analyt. Chim. Acta **7**, 355 (1952).
[3] *S. C. Shome*, Analyst **75**, 27 (1950).
[4] *D. E. Ryan* and *G. D. Lutwick*, Canad. J. Chem. **31**, 9 (1953).
[5] *D. E. Ryan* and *G. D. Lutwick*, Canad. J. Chem. **32**, 949 (1954).

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest
(XI., Gellért-tér 4)

Argentometrische Mikrobestimmung organischer Halogenverbindungen nach Verbrennung in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator

Von

L. Erdey, L. Mázor und T. Meisel

(Eingegangen am 25. Juni 1957)

Das Verfahren zur Bestimmung des Halogengehaltes organischer Verbindungen nach Verbrennen in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben wurde zuerst von *E. Votoček*[1] beschrieben, wobei er den Chloridgehalt merkurometrisch titrierte. Sein Bestimmungsverfahren wurde von *O. Mikl* und *J. Pech*[2,3] weiterentwickelt, indem sie das Chlor und den Schwefel nebeneinander bestimmten. *W. Schöniger* arbeitete die Methode zu einem Mikroverfahren aus und wandte dieses nicht nur zur Bestimmung chlorhaltiger, sondern auch Brom, Jod, Fluor und Schwefel enthaltender organischer Verbindungen an. Er wies auch auf die Bestimmungsmöglichkeit des Phosphor- und Arsengehaltes hin.

Schöniger[4] wandte zur Bestimmung des Chlorid- und Bromidgehaltes das Verfahren von *Vieböck* an. Er versetzte die genau neutralisierte Lösung mit Quecksilberoxycyanid und titrierte die freigesetzten, den Halogenionen äquivalenten Hydroxylionen mit 0,01-n Schwefelsäurelösung gegen Taschiro-Indikator. In seinen späteren Arbeiten bevorzugte er die Methode von *Kolthoff*, wonach die Bromidionen mit Natriumhypochlorit oxydiert und jodometrisch titriert werden. Bei diesem Verfahren ist nämlich das Äquivalentgewicht vorteilhafter. Die Jodidionen bestimmte er nach dem Verfahren von *Leipert*, indem er sie mit Brom zu Jodat oxydierte und die mit Jodid freigesetzte sechsfache Jodmenge mit Natriumthiosulfatlösung titrierte. Zur Bestimmung der Fluoridionen wandte er das Verfahren von *Brunisholz* und *Michod* an, indem er mit Cer(III)-chloridmaßlösung gegen Murexid als Indikator titrierte.

Die zur Bestimmung der Halogenidionen von *Schöniger* angewandten volumetrischen Verfahren lieferten bei unseren Versuchen ganz genaue Ergebnisse, wir fanden jedoch die Ausführung der Chlorid- und Bromidbestimmung viel zu langwierig und schwerfällig. Während nach dem Verfahren von *Vieböck* die Neutralisation der Lösung vor Zugabe des Quecksilberoxycyanids ebenso genau wie die Titration durchgeführt werden muß, bieten bei der Bromidbestimmung nach *Kolthoff* die Zersetzung des Hypochlorits und das Entfernen des Chlorgases aus der Lösung Schwierigkeiten.

Kurz vor Beginn unserer vorliegenden Arbeit arbeiteten *L. Erdey* und Mitarbeiter[6] ein Verfahren zur direkten argentometrischen Bestimmung der Halogenidionen aus. Der Redoxindikator Variaminblau B (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin), der die Anwesenheit von Ag^+-Ionen in der Lösung durch blaue Farbe anzeigt, bietet eine Möglichkeit zur direkten Titration der Halogenidionen mit Silbernitrat sogar in 0,001-n Lösungen. Die von dem ausfallenden Silberhalogenidniederschlag weißgelblich opaleszierende Lösung wird — falls im Äquivalenzpunkt langsam titriert wird — auf 1 bis 2 Tropfen überschüssiger Maßlösung scharf blau. Das zur Titration geeignete p_H zwischen 3 und 3,6 wird mit Essigsäure eingestellt.

Wir fanden, daß mit Hilfe dieses Bestimmungsverfahrens der Chlor-, Brom- und Jodgehalt organischer Verbindungen rasch und genau bestimmt werden kann, falls die Verbindungen nach dem Mikroverfahren nach *Schöniger* verbrannt und die Verbrennungsprodukte in alkalischer Wasserstoffperoxydlösung aufgefangen werden. Zur Analyse fluorhaltiger Verbindungen eignet sich das Verfahren in dieser Form selbstverständlich nicht.

Experimenteller Teil

Reagenzien

1. Natronlauge, 2-n.
2. Essigsäure, 2-n.
3. Wasserstoffperoxyd, 30%ig.
4. Silbernitratlösung, 0,01-n.
5. Variaminblauacetatlösung, 0,1%ig. Bereitung: 0,2 g Variaminblau-HCl werden mit wenig Wasser verrieben und mit einigen Tropfen 0,1-n Ascorbinsäure bis zur Farblosigkeit reduziert. Aus dem Gemisch wird in einem 50-ml-Scheidetrichter mit Hilfe von 5 ml n-Natronlauge die Base gefällt. Sodann setzt man 20 bis 25 ml Benzol zu und schüttelt bis zum Auflösen der Base. Nach Ablassen der wäßrigen Lösung wird die Benzolschicht mit 20 ml 20%iger Essigsäure versetzt und die Base in die Essigsäureschicht übergeführt. Diese essigsaure Indikatorlösung ist etwa 2 Wochen lang brauchbar.

6. Carbamid.
7. Titandioxyd oder ein anderes fein gepulvertes weißes Pigment.
8. Magnesiumpulver.

Arbeitsvorschrift

Je nach dem Chlorgehalt werden 5 bis 10 mg Substanz abgewogen, in ein Stückchen Filterpapier eingepackt und in eine kleine Platindrahtnetzrolle eingeschoben, die an dem Schliffstopfen eines 300-ml-Erlenmeyerkolbens hängt. In den Kolben wird durch einige Sekunden Sauerstoff in raschem Strom geblasen und nach Anzünden des Filterpapiers der Kolben mit dem Stöpsel rasch verschlossen. Während der Verbrennung muß der Stopfen fest verschlossen gehalten werden. Als Absorptionsflüssigkeit dienen 10 ml Wasser, 2 ml 2-n Natronlauge und 3 bis 5 Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxydlösung. Nach der Verbrennung muß der Kolben 10 bis 12 Minuten geschüttelt werden. Der Stöpsel wird sodann entfernt, abgespült und die Lösung einige Minuten gekocht, um das Wasserstoffperoxyd zu zersetzen. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 4 ml 2-n Essigsäure angesäuert und mit 0 3 bis 0,5 g Carbamid versetzt. Der Carbamidzusatz ist zur Zersetzung der salpetrigen Säure erforderlich. Salpetrige Säure war in der Lösung auch dann vorhanden, wenn stickstofffreie Verbindungen untersucht wurden; der Stickstoff gelangt als Verunreinigung des Sauerstoffs und aus der Luft in die Lösung. Bei der hohen Temperatur der Verbrennung entstehen daraus Stickstoffoxyde. Die salpetrige Säure wurde in der Lösung durch die Grießsche Reaktion nachgewiesen; ihre Menge betrug nach jodometrischer Bestimmung 0,05 bis 0,1 mg.

Der Inhalt des Kolbens wird neuerdings aufgekocht, abgekühlt, mit 8 bis 10 Tropfen Indikatorlösung versetzt und unter Schütteln des Kolbens mit 0,01-n Silbernitratlösung titriert. Die Titration darf bis zur beginnenden Niederschlagbildung rasch durchgeführt werden. Um die zunehmende blaugraue Farbe des Silberhalogenidniederschlages zu maskieren, müssen der Lösung 0,2 bis 0,3 g Titandioxyd zugesetzt werden. Die Titration wird dann langsam fortgesetzt, indem man nach je zwei Tropfen der zufließenden Maßlösung etwa 30 Sekunden wartet. Im Äquivalenzpunkt verfärbt sich die Lösung über dem weißen Niederschlag blaßviolett. Die Farbe der titrierten Lösung wird nach einigen Minuten dunkelviolett. 1 ml 0,01-n Silbernitratlösung ist 0,3546 mg Chlor äquivalent.

Bei der Bestimmung bromhaltiger organischer Verbindungen wurde beobachtet, daß der Indikator in der Lösung gelb wird und den Endpunkt überhaupt nicht anzeigt. Diese Erscheinung läßt sich damit erklären, daß ein Teil des Broms im Laufe der Verbrennung und der Absorption zu Hypobromit oxydiert wurde, das den Indikator zerstört. Dieser

Fehler kann jedoch leicht beseitigt werden, indem man die Absorptionsflüssigkeit mit mehr Wasserstoffperoxyd (10 bis 12 Tropfen) versetzt, da dieses das Hypobromit während des Kochens wieder zu Bromid reduziert. In diesem Falle läßt sich die Titration glatt ausführen. 1 ml 0,01-n Silbernitratlösung ist 0,799 mg Brom äquivalent.

Tabelle 1

Substanz	% Halogen nach			Δ %	% Halogen argentometrisch titriert	Δ %
	Vieböck	*Kolthoff*	*Leipert*			
3,4-Dimethoxy-5-chlortoluol Cl = 19,01%	19,35 18,99 19,20 19,16			+ 0,16	19,18 18,95 18,84 18,90 19,14	— 0,01
Tetrachlorphthalsäure Cl = 46,69%	46,29 46,30 47,07			— 0,14	46,35 46,24 46,71 46,63	— 0,21
Trichlorphenol Cl = 53,89%	53,80 54,02 54,18			+ 0,11	53,86 53,36 53,77	— 0,23
Butylchloralhydrat Cl = 55,01%	54,66 54,94 54,84			— 0,20	55,05 54,49 54,38 55,15	— 0,24
Bromdinitrobenzol Br = 32,35%	32,68 32,42 32,13 32,54	32,66 32,23 32,26 31,99		+ 0,09 — 0,07	32,34 31,90 32,64	— 0,06
p-Brombenzoesäure Br = 39,76%		39,40 39,58 39,61		— 0,23	39,42 39,52 40,02	— 0,11
p-Bromanilin Br = 46,53		46,30 45,95 46,23		— 0,37	46,71 46,76 46,25	+ 0,04
Dijodsalicylsäure J = 65,09%			64,88 64,94 64,76	— 0,23	64,90 65,26 65,30	+ 0,06
7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure (Ferron) J = 36,14%			36,30 36,13 35,89	— 0,03	35,95 36,61 36,28 35,67	— 0,02

Bei der hohen Verbrennungstemperatur wird aus der organischen Verbindung Jod frei, das in der Lösung zu Hypojodit und Jodat oxydiert wird. Diese können durch Wasserstoffperoxyd nicht reduziert werden. Die Reduktion läßt sich jedoch mit metallischem Magnesium leicht durchführen. Etwa 0,1 g Magnesium wird in die mit Essigsäure angesäuerte Lösung gestreut, worin sich das Metall in 1 bis 2 Minuten löst. Die Vollkommenheit der Reduktion wird durch Zugabe eines Tropfens Stärkelösung überprüft. Die Lösung wird sodann, um den restlichen Wasserstoff auszutreiben, aufgekocht und nach Abkühlen titriert. Das Verfahren liefert zufolge der geringen Löslichkeit des Silberjodids sogar in 0,001-n Lösungen sehr genaue Ergebnisse. Demgemäß steht dieses Verfahren dem von *Leipert* nicht nach. 1 ml 0,01-n Silbernitratlösung ist 1,27 mg Jod äquivalent.

Die Analysenergebnisse aus einigen chlor-, brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und mit den Titrationsergebnissen der Bestimmungsverfahren von *Vieböck*, *Kolthoff* und *Leipert* verglichen. Wie ersichtlich, liefert unser Bestimmungsverfahren nicht weniger genaue Ergebnisse als die zum Vergleich angeführten Methoden mit dem Vorteil, daß die drei Halogene mit derselben Maßflüssigkeit und mit Methoden, die voneinander kaum verschieden sind, einfach und rasch bestimmt werden können.

Chlor- und Schwefelbestimmung nebeneinander

In organischen Verbindungen muß neben Schwefel oft auch Chlor bestimmt werden (z. B. Sulfochloride). Für diesen Zweck ist ein Verfahren bekannt[7], nach dem man die Verbrennungsprodukte in einer neutralen Lösung absorbieren läßt und die gesamte Menge der Salzsäure und der Schwefelsäure mit Lauge titriert. Die derart neutralisierte Lösung wird mit Quecksilberoxycyanidlösung versetzt und die Chloridionen nach *Vieböck* titriert, während die Menge des Schwefels sich aus der Differenz ergibt. Dieses Verfahren ist jedoch nur dann anwendbar, wenn die Verbindung keinen Stickstoff enthält, weil die Salpetersäure zu hohe Werte verursacht. *Schöniger*[5] arbeitete ein Verfahren zur Schwefelbestimmung aus, bei welchem der Stickstoff nicht stört. Die Sulfationen werden aus der Absorptionsflüssigkeit mit bekannter Menge überschüssiger Bariumchloridlösung als Bariumsulfat gefällt und die überschüssigen Bariumionen mit bekannter Menge überschüssiger Komplexonlösung gebunden. Schließlich wird das überschüssige Komplexon in alkalischem Medium gegen „Metallphthalein" als Indikator mit Bariumchloridlösung titriert. Dieses Verfahren konnten wir in Ermangelung des Indikators nicht ausprobieren. *I. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*[8] berichten über ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Sulfationen, das von *E. Wagner*[9] umgearbeitet wurde. Danach wird die Titration in isopropyl-

alkoholischer Lösung gegen „Thorin" als Indikator mit Bariumperchloratlösung durchgeführt. Mit dieser Methode erzielten wir genaue Ergebnisse, obwohl zur Beobachtung des Indikatorumschlages eine gewisse Übung erforderlich ist.

Wir fanden, daß die Schwefel- und Chlorbestimmung nach Verbrennen der Substanz nach folgendem Verfahren nacheinander in der Absorptionslösung durchgeführt werden kann.

Zuerst wird der Sulfationengehalt der Lösung nach dem Verfahren von *Fritz* und *Yamamura* bzw. *Wagner* folgendermaßen bestimmt. 10 ml Absorptionslösung werden mit 40 ml Isopropylalkohol und 1 Tropfen 0,2%iger wäßriger „Thorin"-Indikatorlösung versetzt und mit 0,005-m $Ba(ClO_4)_2$-Lösung anfangs rasch titriert; vor dem Endpunkt wird die Titration langsam fortgesetzt, wobei man nach jedem Tropfen der zufließenden Maßlösung 2 bis 3 Sekunden wartet. Im Endpunkt erfolgt der Umschlag von gelb nach rosa. Nach beendeter Titration wird der Isopropylalkohol durch Kochen aus der Lösung entfernt. Um das Wasserstoffperoxyd zu zersetzen, wird die Lösung mit 1 ml 1-n Natronlauge gekocht. Die abgekühlte Lösung wird mit 2 ml 2-n Essigsäure angesäuert und mit Variaminblau-Indikator versetzt. Die Chloridionen werden wie beschrieben mit 0,01-n Silbernitratlösung titriert.

Da die Salpetersäure die Indikatorfunktion nicht beeinflußt, können stickstoffhaltige Verbindungen auf diese Weise ebenfalls bestimmt werden. Das Verfahren ist einfacher und rascher als jenes von *Schöniger*. Die Genauigkeit der Methode läßt sich aus den Analysenergebnissen der Tabelle 2 gut beurteilen.

Tabelle 2

Substanz	% Chlor gefunden	Δ %	% Schwefel gefunden	Δ %
Benzolsulfochlorid	33,25		15,39	
Cl = 33,60%	33,29	— 0,18	14,68	— 0,18
S = 15,17%	33,51		15,97	
	33,62		15,37	
p-Toluolsulfochlorid	15,73		14,49	
Cl = 15,93%	15,98	— 0,03	14,70	+ 0,08
S = 14,38%	16,00		14,20	

Zusammenfassung

Es wird ein Mikrobestimmungsverfahren beschrieben, wonach der Halogengehalt (Cl, Br, J) organischer Verbindungen — nach Verbrennen in Sauerstoffatmosphäre — in der Absorptionsflüssigkeit mit 0,01-n Silbernitratlösung direkt titriert werden kann. Der Endpunkt der Titration wird mit Hilfe von Variaminblauacetat als Redoxindikator angezeigt.

Der Schwefel- und Chlorgehalt organischer Verbindungen läßt sich aus derselben Einwaage bestimmen, falls in der Absorptionsflüssigkeit zuerst die Sulfationen mit Bariumperchloratlösung nach dem Verfahren von *I. S. Fritz* und *S. S. Yamamura* bzw. *E. Wagner* und sodann die Chloridionen nach dem vorliegenden Verfahren direkt argentometrisch titriert werden.

Summary

A micro method is described for the direct titration of the halogen content (Cl, Br, I) of organic compounds – following combustion in oxygen – in the absorption liquid with 0.01 *N* silver nitrate. The endpoint is signalled by means of variamine blue acetate as redox indicator.

The sulfur and chlorine contained in organic compounds can be determined in the same sample, provided the sulfate ion in the absorption liquid is first determined by means of barium perchlorate solution by the method of *I. S. Fritz* and *S. S. Yamamura*, or *E. Wagner*. The chloride ion content can then be measured directly by argentometric titration as described in this paper.

Résumé

Description d'une méthode de microdétermination de la teneur en halogènes (Cl, Br, I) de combinaisons organiques par combustion en atmosphère d'oxygène et titrage direct dans le liquide absorbeur par une solution de nitrate d'argent 0,01 *N*. Le point final du titrage est détecté par l'acétate de bleu de variamine utilisé comme indicateur d'oxydoréduction.

Les teneurs en chlore et en soufre peuvent être déterminées sur la même prise d'essai si l'on dose, dans le liquide absorbeur, tout d'abord les ions sulfate par une solution de perchlorate de baryum d'après *I. S. Fritz* et *S. S. Yamamura* ou encore *E. Wagner*, puis les ions chlore par argentométrie directe d'après la précédente technique.

Literatur

[1] *E. Votoček*, Chem. Listy **16**, 248 (1922).
[2] *O. Mikl* und *J. Pech*, Chem. Listy **46**, 382 (1952).
[3] *O. Mikl* und *J. Pech*, Chem. Listy **47**, 904 (1953).
[4] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[5] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 869.
[6] *L. Erdey, I. Buzás* und *K. Vigh*, Acta Chimica Hung. im Druck.
[7] *R. F. Milton* und *W. A. Waters*, Methods of Quantitative Micro-Analysis, 2. Aufl. London: Ed. Arnold. 1952. S. 88.
[8] *I. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955).
[9] *E. Wagner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 19.

Dept. of Pathology, Harper Hospital, Detroit, Michigan

Ultramicro Determination of Drugs in Blood Serum. II.

Free Sulfanilamide

By

Roderick P. MacDonald and **Jaan Ploompuu**

(Received June 25, 1957)

Practical ultramicro methods for clinical analyses are rapidly becoming accepted as a valuable adjunct to routine laboratory service[1,2]. This paper deals with the second of a series of methods for determining drugs in blood serum using ultramicro techniques[3].

The blood sulfanilamide level is determined by a modification of the method of *Bratton-Marshall*[4]. The free primary aryl group of the sulfonamide is diazotized with nitrous acid and the excess nitrite destroyed with ammonium sulfamate. The diazotized sulfonamide is coupled with *N*-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride to form a purplish red azo dye.

Method

Equipment and reagents

Ultramicro apparatus previously described[2] is used. This includes 25-, 100-, 200-, and 250-μl "*KMP*" Lang-Levy type pipets, 1-ml centrifuge tubes, an ultramicro centrifuge, and a Beckman DU Spectrophotometer adapted for this technique.

Trichloroacetic Acid, 10%. Dilute 10 ml concentrated trichloroacetic acid to 100 ml with distilled water. Keeps about 1 month in pyrex glass-stoppered bottle.

Sodium Nitrite, 0.5%. Dilute 5 ml of 10% sodium nitrite to 100 ml with distilled water. Prepare as required for immediate use.

Sodium Nitrite, 10%. Dissolve 10 g of reagent quality sodium nitrite in distilled water and dilute to 100 ml. Keep in refrigerator.

Ammonium Sulfamate, 1%. Dissolve 1 g ammonium sulfamate in distilled water and dilute to 100 ml. Discard if mold appears.

N-(1-naphthyl)-Ethylenediamine Dihydrochloride, 0.2%. Dissolve 200 mg *N*1-(-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride in 100 ml distilled water. Keeps about 1 month in a brown bottle if refrigerated. Discard when brown color appears.

Table I. Recovery of Sulfanilamide Added to Serum

Sulfanilamide		Recovery %
Added: mg%	Recovered: mg%	
5.0	5.0	100
10.0	9.8	98
20.0	19.9	99
30.0	30.0	100
40.0	40.1	100.3
60.0	59.1	98.5

Table II

To Express as	Multiply by
Sulfacetimide	1.24
Sulfadiazine	1.45
Sulfaguanidine	1.24
Sulfamerazine	1.53
Sulfamethyl-thiazole	1.56
Sulfanilyl-sulfanilamide	1.90
Sulfapyrazine	1.45
Sulfapyridine	1.45
Sulfasuxidine	2.06
Sulfathiazole	1.48

Procedure

Transfer 25 μl serum to a 1-ml centrifuge tube, add 500 μl of 10% trichloroacetic acid, mix, allow to stand for about 2 minutes and centrifuge.

Transfer 100 μl of the clear supernatant solution to a 13 $\times$ 100 mm test tube. Add 200 μl of distilled water, 50 μl of 0.5% sodium nitrite solution, mix well, and allow to stand for 3 minutes out of direct sunlight[4].

Diluted Standard ml	10% Trichloroacetic Acid ml	Equivalent to sulfanilamide mg%
0	10	0
1	9	4.2
2	8	8.4
3	7	12.6
4	6	16.8
5	5	21.0
6	4	25.2
7	3	29.4
8	2	33.6
9	1	37.8
10	0	42.0

Then add 100 μl of 1% ammonium sulfamate, mix and allow to stand 3 minutes. Finally add 100 μl of 0.2% *N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride, and shake vigorously to dispel air bubbles. Avoid exposure to sunlight[5].

Transfer to ultramicro cuvets and read the absorbance of the solution in a Beckman Spectrophotometer at 540 nm (mμ). The instrument is

set at 100% T with distilled water. The reagent blank is prepared by using 100 μl of 10% trichloroacetic acid in place of the supernatant solution. The result in milligrams sulfanilamide per 100 ml serum is determined by reference to a calibration curve. This is prepared by diluting stock sulfanilamide standard solution (1 ml containing 0.2 mg in distilled water) 1 : 10 with 10% trichloroacetic acid and making up the following samples.

A 100 μl aliquot of the above samples is placed in a 13 × 100 mm test tube and the sulfanilamide level determined as described above. Absorbance of the standard minus absorbance of the reagent blank is plotted against concentration. Absorbance and concentration follow Beer's Law and the calibration will give a straight line.

Results

Recovery studies using graded amounts of sulfanilamide added to serum are shown in Table I. The reproducibility and accuracy of this ultramicro method compares favorably with macro technics. If the type of sulfonamide being administered is unknown, the value may be reported as "mg per cent expressed as sulfanilamide". If it is known, the value is obtained for sulfanilamide and converted to the appropriate sulfonamide by using Table II.

Discussion

The serum specimen is obtained by the technique previously described[1,2]. Blood from a heel or finger prick flows by capillary action into a glass tube of 2.4 mm bore constricted at one end. The tube is capped with a vial stopper, centrifuged, and the constricted end cut off. The serum is then removed with a pipet.

The standard solutions must be prepared in 10% trichloroacetic acid. Alteration of the p_H of the final solution will prevent color formation. A reagent blank should be run for each determination. The blank value will rise as the reagents age, but the difference of standard minus blank value will remain constant.

Concentrations higher than those shown on the calibration table may be calculated by reference to a "Factor".

$$F = \frac{\text{Equivalent Conc. of Standard}}{A \text{ standard} - A \text{ blank}}$$

mg% sulfanilamide $= F$ (A unknown $- A$ blank).

The apparatus used in this method may serve for a large variety of clinical determinations[2]. The small quantity of blood required permits the clinician to follow the blood level during the course of sulfa therapy. Blood levels of about 10 mg% are usually maintained and above 10 toxic reactions may occur[6].

Summary

A simple spectrophotometric method is decribed for determining sulfanilamide levels in ultramicro quantities of blood. It is based on the reaction of *Bratton* and *Marshall* in which diazotized sulfonamide is coupled with *N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride.

Zusammenfassung

Ein einfaches spektrophotometrisches Verfahren für die Bestimmung des Sulfanilamidspiegels in 25 μl Blutserum wird beschrieben. Es beruht auf dem Verfahren von *Bratton* und *Marshall*, die diazotiertes Sulfonamid mit *N*-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid kuppeln.

Résumé

Description d'une méthode spectrophotométrique simple pour la détermination des taux de sulfanilamide dans des échantillons ultramicroanalytiques de sang.

Elle est fondée sur la réaction de *Bratton* et *Marshall* dans laquelle une sulfamide diazotée est copulée avec le bichlorhydrate de *N*-(naphtyl-1)-éthylènediamine.

Literature

[1] *W. T. Caraway* and *H. Fanger*, Am. J. Clin. Path. **25**, 317 (1955).
[2] *E. M. Knights*, Jr., *R. P. MacDonald* and *J. Ploompuu*, Ultramicro Methods for Clinical Laboratories. New York: Grune and Stratton. 1957.
[3] *R. P. MacDonald*, *J. Ploompuu* and *E. M. Knights*, Jr., Ultramicro Determination of Drugs in Blood Serum. I. Salicylates, Pediatrics, in press.
[4] *C. A. Bratton* and *E. K. Marshall*, Jr., J. Biol. Chem. **128**, 537 (1939).
[5] *A. H. S. Holbourn* and *R. E. Pattle*, J. Lab. Clin. Med. **28**, 1028 (1943).
[6] *G. H. Clarke*, Amer. J. Dis. Children **73**, 565 (1947).

Neunkircher Eisenwerk A. G., Hauptlaboratorium, Neunkirchen/Saar

Beiträge zur Spurenanalyse

II. Zur Spurenanalyse von Titan und Titanverbindungen

Von

O. G. Koch

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. Juni 1957)

Wegen seiner hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften findet Titan bekanntlich vielseitige Anwendung, wie z. B. zum Bau von Apparaturen in der chemischen Industrie, in der Motor- und Flugzeugindustrie, auf dem Gebiet der Atomenergie usw. Unter den Titanverbindungen ist besonders das Titandioxyd hervorzuheben. Es findet u. a. als Mattierungsmittel in der Kunstfasererzeugung und als Pigmentfarbstoff, weiters für die Herstellung von Leuchtstoffen, synthetischen Halbleitern, Isolatoren, Kondensatoren und Ultraschallschwingkörpern (Bariumtitanate) Verwendung.

Bei zahlreichen Verwendungszwecken des Titans und seiner Verbindungen wird zur Erzielung gewünschter Eigenschaften eine bestimmte oder höchste Reinheit angestrebt. Zudem ist die Erforschung der Anwendungsmöglichkeiten des Titans und seiner Verbindungen noch in voller Entwicklung, so daß hierbei auch der Einfluß des Gehaltes an Spurenelementen wird untersucht werden müssen. Dazu bedarf es geeigneter Methoden, um auf einfache Weise möglichst viele Spurenelemente in einem Arbeitsgang quantitativ zu bestimmen.

Mit der Bestimmung einzelner Verunreinigungselemente in Titan und Titanlegierungen befassen sich einige Arbeiten. Dabei wurden die Elemente entweder spektrographisch durch direktes Abfunken des Metalls, aus der Probelösung direkt spektrographisch bzw. photometrisch oder nach vorheriger Abtrennung vom Hauptbestandteil nach verschiedenen Methoden bestimmt.

Die Bestimmung von Mg, Fe, Si und Mn (0,01 bis 0,2%) in Titan erfolgte ohne vorhergehende chemische Anreicherung durch direkte Spektralanalyse

einer Probelösung mit rotierender Scheibengraphitelektrode[2]. Eine Reihe von Elementen wurde direkt in der Probelösung photometrisch bestimmt: Co mit Nitroso-R-Salz[3,4], Fe als Rhodanid[4–6] oder mit o-Phenanthrolin[7], Mn als Permanganat[4,5], Ni mit Dimethylglyoxim[3,4], Be (0,1 bis 1,0%) mit 4-(p-nitrophenylazo)orcinol[8], P als Phosphormolybdänsäure, V mit Wasserstoffperoxyd oder als Phosphorvanadomolybdänsäure[4]. Die Bestimmung von Cl erfolgte mit Silbernitrat auf nephelometrischem und von Cu auf polarographischem Wege[4]. Der Gehalt an Co wurde nach vorhergehender Abscheidung als Sulfid gravimetrisch mit 1-Nitroso-2-naphthol ermittelt[3].

Auch die Aktivierungsanalyse fand Anwendung für die Ermittlung verschiedener Spurenelementverunreinigungen wie z. B. bei der Bestimmung von Cl, W, V, Ni, Cu, Mn und Si in Titan[9]. Doch kann diese Methode bis jetzt nur beschränkt angewendet werden, da bekanntlich nicht überall Uranreaktoren zur Verfügung stehen.

Geringe Mengen von W und Mo (0,002 bis 0,1%) in Titan wurden nach vorangehender Extraktion ihrer Dithiol-Komplexe mit Amylacetat[10,11] bzw. der Rhodanid-Komplexe mit Isoamyl- oder Isobutylalkohol[4], kleine Cu-Gehalte (0,005 bis 0,4%) mit Neocuproin/Chloroform[12] photometrisch bestimmt. Ca (von 0,005% aufwärts) wurde in Titanlegierungen nach Abtrennung des Titans mittels Cupferron und Chloroform gravimetrisch oder nephelometrisch bestimmt[13]. Mo (von 0,002% aufwärts) wurde aus H_2SO_4/HCl-Lösung mit Diäthyläther extrahiert und anschließend sein Gehalt polarographisch ermittelt[14]. Die Bestimmung von Zn und Pb erfolgte nach Extraktion mit Diäthyldithiocarbamat/Äthylacetat[15] mit Dithizon auf photometrischem bzw. auf polarographischem Wege[4]. Bei der Bestimmung von Mg und Al wurde das Titan mit Cupferron und anschließendem Abfiltrieren des Niederschlages oder durch Extraktion mit Chloroform entfernt und Mg gravimetrisch als Phosphat, Al photometrisch mit Aluminon[16–18] oder polarographisch[19] bestimmt. In einer anderen Arbeit wird das Titan auf dieselbe Weise entfernt und Mg mit Titangelb bzw. Solochrom-Cyanin R 200 photometrisch bestimmt[20]. Nach Abtrennung mittels Tannin wurden Nb als Rhodanid[21] und Ta mit Pyrogallol photometrisch bestimmt[22]. Über die Bestimmung einzelner Elemente in Titanlegierungen wird in einem Übersichtsbericht referiert[23].

Die Spurenanalyse von Titandioxyd erfolgte auf spektrochemischem Wege durch direktes Abfunken des TiO_2-Pulvers[24]. Dabei wurde auf die Schwierigkeit der Herstellung von Eichproben und -kurven bei dieser Arbeitsmethode hingewiesen. Diese Schwierigkeit läßt sich übrigens bei der Anwendung eines Anreicherungsverfahrens, wie es in der vorliegenden Arbeit später beschrieben wird, vermeiden. Außerdem läßt sich dabei die Nachweisgrenze, die bei den bekannten Verfahren bestenfalls 0,01 bis 0,001% beträgt, noch wesentlich herabsetzen.

In den aufgezählten Fällen ließe sich noch eine geringere Konzentration bestimmen, wenn von entsprechend großen Einwaagen ausgegangen würde. Durch eine solche Maßnahme wird jedoch die Methode umständlicher, da sie einen größeren Aufwand an Reagenzien und Zeit erfordert. Überdies ist damit eine größere Gefahr der Einschleppung von Spurenelementen gegeben. Die oben angeführten Methoden gestatten weiterhin nur die Bestimmung einzelner oder einer geringen Zahl von Elementen. Bei der Reinheitsprüfung von Titan wird man dagegen nicht

nur bestrebt sein, möglichst geringe Konzentrationen, sondern auch möglichst viele im Titan als Verunreinigung vorliegende Spurenelemente gleichzeitig zu erfassen.

Dazu eignet sich nun besonders die Spektralanalyse. Doch erhält man beim direkten Abfunken starke Streuungen, die sich zwar durch die Lösungsspektralanalyse umgehen lassen[2]; diese gestattet aber im allgemeinen nur die Bestimmung von Konzentrationen über 0,01 bzw. 0,001%. Hinzu kommt noch, daß die Spurenelemente bei Verwendung kleinerer Spektrographen infolge des Linienreichtums des Titanspektrums gar nicht oder höchstens, wenn sie in höheren Konzentrationen vorliegen, durch direktes Abfunken erfaßt werden können. Um nun einerseits diese unerwünschten Erscheinungen zu vermeiden und anderseits auch noch geringere Konzentrationen der Spurenelemente bestimmen zu können, müssen diese durch geeignete chemische Operationen vom Titan abgetrennt und angereichert werden. Unter den verschiedenen Methoden zur Anreicherung ist der Extraktionsmethode wegen ihrer Leistungsfähigkeit der Vorzug zu geben. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Weg beschritten, indem die Spurenelemente durch Extraktion mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat und Dithizon (in $CHCl_3$) angereichert, vom Titan abgetrennt und anschließend spektrographisch bestimmt werden. Bei dieser Anreicherung werden folgende Elemente extrahiert: Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Nb (unvollständig), Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V und Zn.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, 5%ige wäßrige Lösung.
Dithizon, 0,01%ig in $CHCl_3$.
Chloroform, redestilliert.
Ammoniumtartrat, 25%ige wäßrige Lösung.
6-n HCl, 6-n NH_3.
Konz. HCl, konz. HNO_3, konz. $HClO_4$.
Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Borax.
Be^{2+}-Bezugslösung, 0,1%ig an $Be(NO_3)_2$ und 1%ig an KNO_3 als spektrographischer Puffer, wäßrige Lösung.
Spezialindikatorpapier mit 0,2 p_H-Stufen.

1. *Das Lösen der Probe*

a) Titan

1 g der zerkleinerten Probe wird in einer Quarzschale (50 ml) mit Ausguß mit konz. HCl auf dem siedenden Wasserbad gelöst. Dabei ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht zu stark eingeengt und keines-

falls zur Trockne eingedampft wird, da sonst unlösliche Titansäure ausfällt, die die Spurenelemente an ihrer Oberfläche adsorbiert und so zu einem Spurenelementverlust führt. Da der Niederschlag mit Säuren nur schwer in Lösung zu bringen ist, würde sich der Arbeitsgang umständlich gestalten, so daß beim Ausfallen von Titansäure von einer neuen Einwaage ausgegangen werden muß. Die gelöste Probe wird unter Nachspülen mit 6-n HCl und dest. Wasser quantitativ in einen Schütteltrichter (zirka 300 ml Inhalt) übergeführt.

b) Titanverbindungen

Titandioxyd bzw. Bariumtitanat: 1 g (in einer Achatreibschale) fein pulverisierte Probe wird in einen Platintiegel mit Ausguß eingewogen. Man fügt die fünffache Menge eines Gemisches von 3 Teilen Na_2CO_3/K_2CO_3 (1 : 1) und 2 Teilen Borax hinzu und vermengt beides innig mit Hilfe eines Platindrahtes oder Quarzglasstäbchens. Die Probe wird dann aufgeschlossen, wie dies bereits in einer vorhergehenden Arbeit näher beschrieben wurde[1]. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in HCl und Wasser gelöst und die Lösung in einen Schütteltrichter (300 bis 500 ml) übergeführt (Endvolumen etwa 200 bis 250 ml).

Bei anderen Titansalzen wird die 1 g Titan äquivalente Menge in Wasser oder Säuren, wie unter a) beschrieben, gelöst und die Lösung in einen Schütteltrichter übergeführt.

2. *Die Anreicherung und spektrochemische Bestimmung der Spurenelemente*

Die nach 1a) erhaltene Lösung wird mit 95 ml Ammoniumtartratlösung versetzt und mit 6-n NH_3 auf p_H 3,0 (Tüpfeln mit Indikatorpapier) eingestellt. Man verfährt dann in der bereits früher beschriebenen Weise[1]: 3- bis 4mal mit 2 ml Carbamat- und 15 ml Dithizonlösung 1 Minute lang schütteln bis die Chloroformphase grün bleibt. Zur leichteren Beobachtung der Grünfärbung wird das letzte Mal mit 2 ml Carbamatlösung und 15 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die einzelnen Chloroformextrakte werden in einem 500-ml-Schliff-Erlenmeyer-Kolben gesammelt.

Auf gleiche Weise wird anschließend die Extraktion bei den p_H-Stufen 5,0, 7,0 und 9,0 durchgeführt; bei den letzten beiden p_H-Stufen genügt im allgemeinen eine zweimalige Extraktion mit Carbamat/Dithizon.

Meistens ist die hier angegebene Zahl der Extraktionen zur quantitativen Anreicherung der Spurenelemente ausreichend. Sie kann sich jedoch, dem jeweils vorliegenden Spurenelementgehalt entsprechend, von Fall zu Fall erhöhen oder erniedrigen, was sich nach der Färbung der organischen Phase leicht entscheiden läßt.

Die aus TiO_2 bzw. $BaTiO_3$ erhaltene Lösung wird auf analoge Weise extrahiert, nur sind andere Mengen Ammoniumtartratlösung zuzusetzen:

Vor der Einstellung der p_H-Stufen 3,0 bzw. 7,0 fügt man jeweils 25 ml Ammoniumtartratlösung hinzu, vor der Einstellung der p_H-Stufen 5,0 bzw. 9,0 erfolgt kein Zusatz von Ammoniumtartratlösung.

Aus dem im 500-ml-Schliff-Erlenmeyer-Kolben gesammelten Extrakt wird das Chloroform bis auf ein Endvolumen von 5 bis 10 ml abdestilliert. Der Destillationsrückstand, der die Metallcarbamate und -dithizonate enthält, wird unter Nachspülen mit 5 bis 10 ml $CHCl_3$ quantitativ in eine Quarzschale übergeführt und das restliche $CHCl_3$ mittels eines Quarzoberflächenverdampfers entfernt. Im weiteren Analysengang wird auf die bereits früher geschilderte Weise verfahren[1]: Zusatz von Beryllium als Bezugselement, Veraschung der Metallcarbamate und -dithizonate auf trockenem Wege bei 350° C oder auf nassem Wege mit $HClO_4/HNO_3$ auf dem Sandbad, Auffüllen der angereicherten und mineralisierten Spurenelemente auf ein Endvolumen von 40, 100 oder 200 μl, Aufbringen der gesamten Lösung oder eines aliquoten Teiles auf vorerhitzte Graphitelektroden und spektrographische Bestimmung der Spurenelemente. Parallel zur Bestimmung werden stets Blindwerte ermittelt.

Die Bestimmungsgrenze der Methode lag mit der zur Verfügung stehenden spektrographischen Einrichtung bei 0,00001% (bei Bogenanregung und einem leistungsfähigeren Spektrographen kann sie noch um 1 bis 2 Zehnerpotenzen herabgesetzt werden. Die Genauigkeit beträgt, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ± 5 bis $\pm 15\%$. Die Wirksamkeit der beschriebenen Methode ist aus der Abb. 1 zu ersehen. Das obere Spektrum wurde beim direkten Abfunken von Titan (als Lösung auf die Graphitelektrode aufgebracht) erhalten, während das untere Spektrum von den aus dem Titan extrahierten Spurenelementen stammt. Deutlich

Tabelle 1. Spektrochemische Spurenanalyse von Titan und Titandioxyd

Substanz	Spurenelementgehalt in %					
	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Titan I	0,0030	0,0020	0,0700	0,0010	0,0050	0,0150
Abweichung	± 0,00018	± 0,00015	± 0,00280	± 0,00008	± 0,00020	± 0,00225
Relativer Fehler, in %	± 6	± 7,5	± 4	± 8	± 4	± 15
Titandioxyd On I	–	0,0004	0,0040	0,0020	0,0030	0,0200
Abweichung		± 0,00004	± 0,00020	± 0,00012	± 0,00030	± 0,00200
Relativer Fehler, in %		± 10	± 5	± 6	± 10	± 10

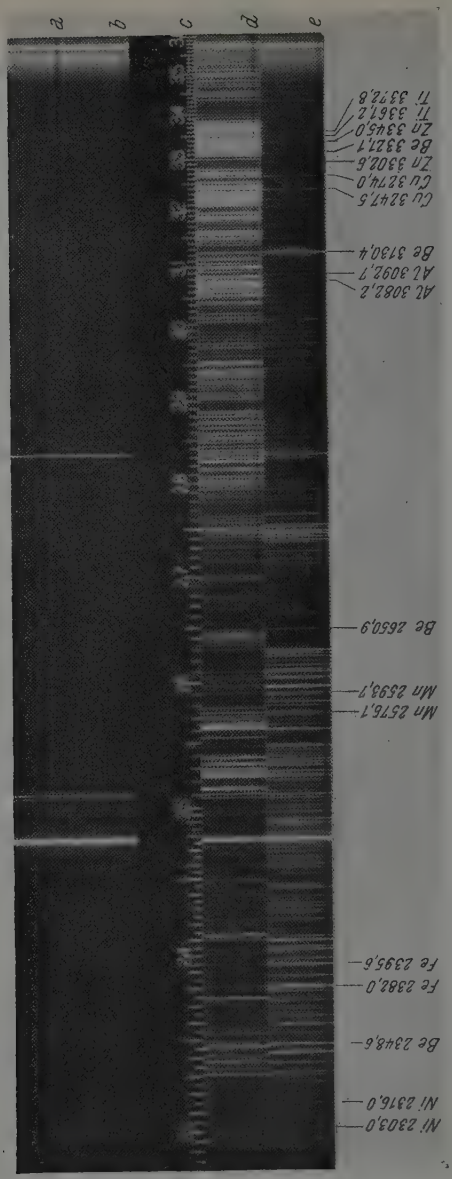


Abb. 1. Spurenanalyse von Titan; Reihenfolge der Aufnahmen: a) Graphitelektrodenpaar I (Blindwert), b) Graphitelektrodenpaar II (Blindwert), c) Wellenlängenskala, d) Graphitelektroden I + Titan, e) Graphitelektroden II + aus dem Titan angereicherte Spurenelemente.

ist zu sehen, daß Trennung und Anreicherung sehr befriedigend sind: Im oberen Titanspektrum sind mit Ausnahme von Eisen — und hier nur sehr schwache Linien — keine Spurenelemente zu finden, die erst durch die beschriebene Methode im unteren Spektrum sichtbar und bestimmbar werden.

Besonders hervorgehoben sei, daß die Einhaltung der allgemeinen Arbeitsregeln der Spurenanalyse, auf die in einer vorhergehenden Arbeit näher eingegangen wurde[1], eine Vorbedingung für die erfolgreiche Anwendung dieser Arbeitsvorschrift ist.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode angegeben, um die Spurenelemente (26 Elemente) in Titan und dessen Verbindungen in einem Arbeitsgang quantitativ zu bestimmen. Aus 1 g Probematerial werden die Spurenmetalle mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, Dithizon und Chloroform bei den p_H-Stufen 3, 5, 7 und 9 extraktiv vom Titan abgetrennt und angereichert. Anschließend werden die Elemente mit Beryllium als Bezugselement spektrochemisch bestimmt. Auf diesem Wege gelingt es, Verunreinigungen bis zu 0,00001% quantitativ zu bestimmen.

Summary

A method is given for bringing into a quantitative scheme the trace elements (26 in all) present in titanium and its compounds. The trace elements, from a 1 gram sample, are extractively separated and accumulated by means of ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, dithizone, and chloroform at the p_H stages 3, 5, 7, 9. Then the elements are determined spectrochemically with beryllium as reference element. It is thus possible to determine impurities quantitatively down to 0.00001%.

Résumé

Description d'une méthode permettant de doser simultanément les traces de 26 éléments contenus dans le titane et ses combinaisons. A cette fin, sur une prise d'essai de 1 g, ces éléments sont séparés du titane et concentrés par extraction dans le chloroforme et traitement par le dithiocarbamate de pyrrolidineammonium et la dithizone à des p_H successifs de 3, 5, 7 et 9. Finalement, les éléments en traces sont déterminés spectrochimiquement en utilisant le beryllium comme élément de référence. Il est ainsi possible de déterminer les impuretés jusqu'à une teneur de 0,00001%.

Literatur

[1] *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 92.
[2] *H. A. Heller* und *R. W. Lewis*, Analyt. Chemistry **25**, 1038 (1953).
[3] *J. A. Corbett*, Metallurgia **49**, 206 (1954).
[4] *J. A. Černichov* und *B. M. Dobkina*, Zavodskaja Laborat. **22**, 519 (1956).
[5] *J. A. Corbett*, Analyst **75**, 475 (1950).
[6] *J. M. Thompson*, Analyt. Chemistry **25**, 1231 (1953).

[7] *G. Norwitz* und *M. Codell*, Analyt. Chim. Acta **11**, 350 (1954).
[8] *L. C. Covington* und *M. J. Miles*, Analyt. Chemistry **28**, 1728 (1956).
[9] *W. A. Brooksbank*, jr., *G. W. Leddicotte* und *S. A. Reynolds*, Analyt. Chemistry **28**, 1033 (1956).
[10] *H. G. Short*, Analyst **76**, 710 (1951).
[11] *P. Greenberg*, Analyt. Chemistry **29**, 896 (1957).
[12] *A. J. Frank*, *A. B. Goulston* und *A. A. Deacutis*, Analyt. Chemistry **29**, 750 (1957).
[13] *M. Codell*, *A. Cherney* und *G. Norwitz*, Analyt. Chemistry **25**, 1434 (1953).
[14] *M. Codell*, *J. J. Mikula* und *G. Norwitz*, Analyt. Chemistry **25**, 1441 (1953).
[15] *J. A. Černichov* und *B. M. Dobkina*, Zavodskaja Laborat. **15**, 1143 (1949); **16**, 402 (1950).
[16] *J. A. Corbett*, Analyst **78**, 20 (1953).
[17] *M. Codell* und *G. Norwitz*, Analyt. Chemistry **25**, 1437 (1953).
[18] *D. K. Banerjee*, Analyt. Chemistry **29**, 55 (1957).
[19] *J. J. Mikula* und *M. Codell*, Analyt. Chim. Acta **9**, 467 (1953).
[20] *H. J. G. Challis* und *D. F. Wood*, Analyst **79**, 762 (1954).
[21] *G. Norwitz*, *M. Codell* und *F. D. Verderame*, Analyt. Chim. Acta **9**, 561 (1953).
[22] *G. Norwitz*, *M. Codell* und *J. J. Mikula*, Analyt. Chim. Acta **11**, 173 (1954).
[23] *M. Codell*, *G. Norwitz* und *J. J. Mikula*, Analyt. Chemistry **27**, 1379 (1955).
[24] *F. Rosendahl*, Angew. Chem. **68**, 336 (1956).

Aus dem Analytischen Laboratorium der Österreichische Stickstoffwerke A. G., Linz

Gaschromatographischer Nachweis geringer Mengen Äther in Äthylen

Von

J. Sverak und P. L. Reiser

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1957)

Einleitung

Je nach dem Herstellungsverfahren von Äthylen kann dieses kleine Mengen von Äthern (Diäthyläther, eventuell auch Dimethyläther) enthalten. Die Bestimmung dieser Ätherspuren läßt sich nach den üblichen gasanalytischen Methoden nicht oder nur ungenau durchführen. *Ružička*[1] gibt zum Beispiel eine Orsatmethode zur Bestimmung von Diäthyläther bis zu 10% in Äthylen, Äthan, Butadien usw. an, wobei eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in Schwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit verwendet wird. Naturgemäß versagt jedoch eine Orsatmethode im Bereich der Spurenanalyse.

Eine geeignete Methode zur Bestimmung von Äther in Äthylen haben wir in der Gas-flüssig-Verteilungschromatographie gefunden[2,6]. Auf gaschromatographischem Wege wurde bisher Diäthyläther vor allem in Gemischen mit anderen Äthern — von *Ray*[3] — und im System $H_2O/C_2H_5OH/(C_2H_5)_2O$ und $(C_2H_5)_2O/CHCl_3$ — von *Browning* und *Watts*[4] — bestimmt. Zur Kolonnenfüllung verwendeten *Ray*[3] Dinonylphthalat auf Kieselgur, *Browning* und *Watts*[4] Glycerin zusammen mit Trikresylphosphat oder Di(2-methoxyäthyl)phthalat auf Celit oder Ziegelpulver. Beide verwendeten zur Anzeige der Fraktionen eine Wärmeleitfähigkeitszelle.

Im folgenden seien nun die von uns verwendete Apparatur und die erhaltenen Resultate beschrieben.

Apparatur

Abb. 1 stellt das Blockschema der von uns zusammengestellten und verwendeten Apparatur dar. Das Trägergas wird der Stahlflasche (*B*)

entnommen und gelangt durch das Reduzierventil (*RV*) und die im Thermostaten (*T*) befindliche Leerkolonne (K_L) temperiert in die eine Kammer (*Z 1*) der Wärmeleitfähigkeitszelle. Das Gas passiert das Probeneinführungssystem (*P*) und treibt nun die Probe durch die gaschromatographische Kolonne (*K*), in der die Trennung der Probe in die einzelnen Komponenten erfolgt. Das Trägergas mit den Probekomponenten strömt dann durch die zweite Kammer (*Z 2*) der Leitfähigkeitszelle und schließlich durch die beiden Strömungsmesser (*S 1*, *S 2*) ins Freie. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit wird über eine Wheatstonesche Brückenschaltung mittels eines Galvanometers gemessen.

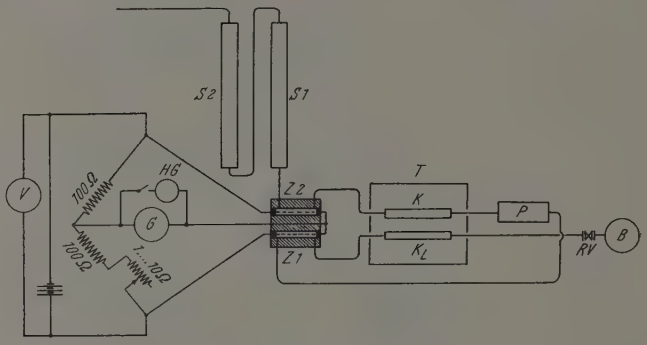


Abb. 1. Gaschromatographische Anlage

Das *Probeneinführungssystem* (*P*) nach *Harvey* und *Chalkley*[5] ist in Abb. 2 veranschaulicht. Sein Vorteil besteht in der Möglichkeit, das Probevolumen durch Auswechseln der Gaspipetten (*GP*) bequem zwischen 1 und 20 ml verändern zu können.

Die *Kolonnen* stellen lange U-Rohre aus Glas dar (6 mm ⌀, zirka 1500 mm Gesamtlänge), an die nach der Füllung Glaskapillaren angeschmolzen werden. Die Kolonnenfüllung besteht bei Anwendung der Gas-flüssig-Verteilungschromatographie nach *James* und *Martin*[6] aus einer festen Trägersubstanz, auf die die eigentliche chromatographisch wirksame Flüssigkeit aufgetragen wird. (Um eine homogene Verteilung der flüssigen auf der festen Phase zu erreichen, wird die Flüssigkeit in Form einer zirka 10%igen ätherischen Lösung mit der Trägersubstanz vermengt und anschließend der Äther unter ständigem Rühren vollständig abgedampft.)

Die *Wärmeleitfähigkeitszelle* besteht aus einem Messingblock (60 × × 50 × 45 mm) mit entsprechenden Bohrungen für die Gaszu- und -abführung, in die zwei Wolframdoppelwendeldrähte von je zirka 10 Ohm

Widerstand eingesetzt sind. Diese Drähte werden durch Anlegen einer Spannung von 6 V erhitzt, wobei die Temperatur und somit der elektrische Widerstand des Drahtes von der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases abhängt. Jede Änderung des Drahtwiderstandes wird über eine Wheatstonesche Brücke mit Hilfe eines Galvanometers (*G*) registriert. Wir verwendeten hierzu ein Multiflexgalvanometer (MGF 2) der Firma

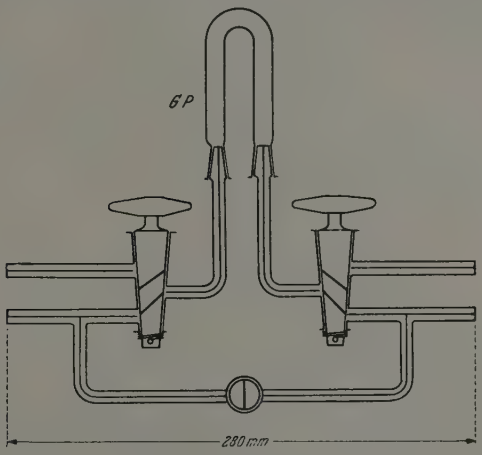


Abb. 2. Probeneinführungssystem

Dr. B. Lange mit angeschlossenem Nachlaufschreiber (Type 3 der Firma Dr. B. Lange) zur automatischen Registrierung der Leitfähigkeit und damit der Zusammensetzung des Gases nach der Kolonne.

Die erhaltenen Spannungs-Zeit-Kurven (Chromatogramme) zeigen eine Nullinie, die dem Durchfluß des reinen Trägergases entspricht, auf der sich bei Austritt einer Probengaskomponente eine Zacke aufbaut, wobei die Fläche unter dieser Zacke ein Maß für die Konzentration der Komponente in der Probe darstellt.

Bestimmung von Äther in Äthylen

Zur Ermittlung der günstigsten Aufnahmebedingungen haben wir das Trägergas, die Kolonnenfüllung, die Kolonnentemperatur, das Probevolumen und die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases variiert.

Als *Trägergas* bewährte sich H_2 am besten; C_2H_4 selbst und N_2 sind wegen der geringen Wärmeleitfähigkeitsunterschiede gegenüber $(C_2H_5)_2O$ im Bereich der Drahttemperatur (zirka 200 bis 400° C) für einen Spurennachweis praktisch nicht geeignet.

Für die *Kolonnenfüllung* wurden Sterchamolsteine, Type C 22*, der Korngröße 0,2 bis 0,3 mm als Trägersubstanz verwendet. Als stationäre Flüssigkeit wurden mit Erfolg sowohl technisches Dinonylphthalat (DNP) als auch Dimethylsulfolan (DMS) verwendet. Dimethylsulfolan** (2,4-Dimethyltetrahydrothiophen-1,1-dioxyd) wurde bereits von *van de Craats*[7] zur Trennung von Kohlenwasserstoffen verwendet. Die Konzentration der flüssigen Phase auf der Trägersubstanz betrug 20 Gew.-%, die Kolonnenlänge 1400 mm (DNP) bzw. 1500 mm (DMS), der Kolonnendurchmesser 6 mm.

Die optimale *Kolonnentemperatur* betrug 25° C, das optimale *Probevolumen* 10 bis 20 ml. Die *Strömungsgeschwindigkeit* wurde einerseits mit Rücksicht auf die große Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, anderseits wegen der relativ kurzen Retentionszeiten und der Notwendigkeit der Umschaltung der Empfindlichkeitsstufen des Galvanometers (1 : 100, 1 : 10 oder 1 : 1) mit zirka 1 bis 1,4 Nml/sec festgesetzt. Der *Papiervorschub* im Schreiber betrug 0,167 mm/sec.

Experimenteller Teil

Herstellung der Eichproben

Die Eichproben wurden durch Verdünnen einer „Stammischung" (3 bis 10 Vol.-% Äther in Äthylen) erhalten. Die „Stammischungen" wurden durch Einspritzen des Diäthyläthers mittels einer kalibrierten Mikrometerschraubenspritze bzw. durch Zugabe eines gemessenen Volumens Dimethyläther (seine Herstellung erfolgte aus CH_3OH + konz. H_2SO_4[8]) in eine bekannte C_2H_4-Menge hergestellt, wobei der Äthergehalt dieser „Stammischungen" durch Bestimmung der Gasdichte mit Hilfe einer Gasdichtewaage der Firma Fuess überprüft wurde.

Aufnahmetechnik

Da die Zacke des Hauptbestandteils (C_2H_4) gegen H_2 den Meßbereich unseres Galvanometers (zirka 100 mV) überstieg, war es notwendig, zu Beginn dieser Zacke das Galvanometer abzuschalten und erst gegen Ende derselben (Feststellung dieses Zeitpunktes durch Verwendung eines unempfindlicheren Hilfsgalvanometers — Abb. 1, *HG* —, Meßbereich zirka 0 bis 2 V) auf die zur Aufnahme der Ätherzacke notwendige Empfindlichkeit umzuschalten.

Resultate

1. Trenneffekt

Bei Verwendung der Dimethylsulfolankolonne läßt sich eine quantitative Abtrennung des Diäthyläthers und eine einigermaßen vollständige

* Eine sehr poröse Ziegelsteinsorte, Erzeuger: Sterchamolwerke, Dortmund, Hansastraße 101.

** Erzeuger: Shell Chemical Corporation, 500, 5th Avenue, New York 18, N.Y.

Abtrennung des Dimethyläthers vom Äthylen, bei Verwendung der Dinonylphthalatkolonne zwar noch eine gute Abtrennung des Diäthyläthers, aber eine (für Aufnahmen bei voller Galvanometerempfindlichkeit) nur ungenügende Abtrennung des Dimethyläthers vom Äthylen erreichen. In Tabelle 1 sind die Durchbruchsvolumina V_{max} zusammengestellt. V_{max} ist das Trägergasvolumen vom Zeitpunkt der Probezugabe bis zum Zackenmaximum in Nml, also die Summe aus Retentionsvolumen und „Totvolumen".

Tabelle 1

Werte für $t = 20°$ C,
Probevolumen = 20 ml (bei der Diäthylätherbestg.),
bzw. 10 ml (bei der Dimethylätherbestg.)

Kolonnenfüllung	l mm	⌀ mm	V_{max} (Nml) Äthylen	Dimethyläther	Diäthyläther
20% Dinonylphthalat auf Sterchamol	1400	6	zirka 60	98 ± 3	172 ± 6
20% Dimethylsulfolan auf Sterchamol	1500	6	zirka 80	165 ± 4	469 ± 10

2. Erfassungsgrenzen

Die kleinste bestimmbare Konzentration beträgt für Diäthyläther an beiden Kolonnen 0,003 Vol.-% (= 30 p. p. m.), für Dimethyläther

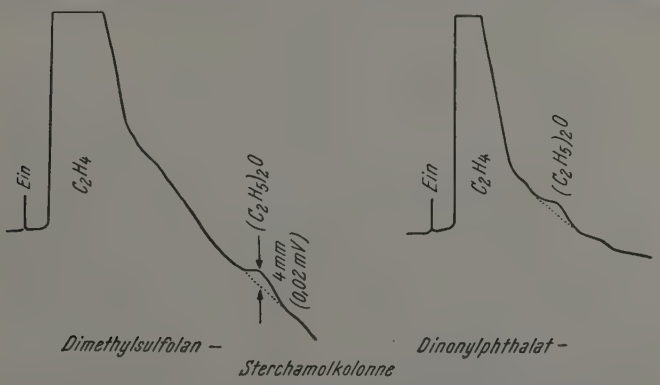


Abb. 3. Chromatogramme von Äthylen mit 0,003 Vol.-% Diäthyläther (Erfassungsgrenze)

0,005 Vol.-% (= 50 p. p. m.) (bei der Dimethylsulfolankolonne) bzw. 0,01 Vol.-% (bei der Dinonylphthalatkolonne). Abb. 3 zeigt Chromatogramme von Proben mit derart niederen Äthergehalten, die bei voller Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen wurden und daher auch eine

Tabelle 2

Dimethyläther				Diäthyläther			
(quant.) C Vol.-%		(qual.) V_{max} (Nml)		(quant.) C Vol.-%		(qual.) V_{max} (Nml)	
zugetestet	gef.	Eichwert	gef.	zugetestet	gef.	Eichwert	gef.
0,035	0,033	165 ± 4	167	0,059	0,063	469 ± 10	459
	0,030		171		0,063		470

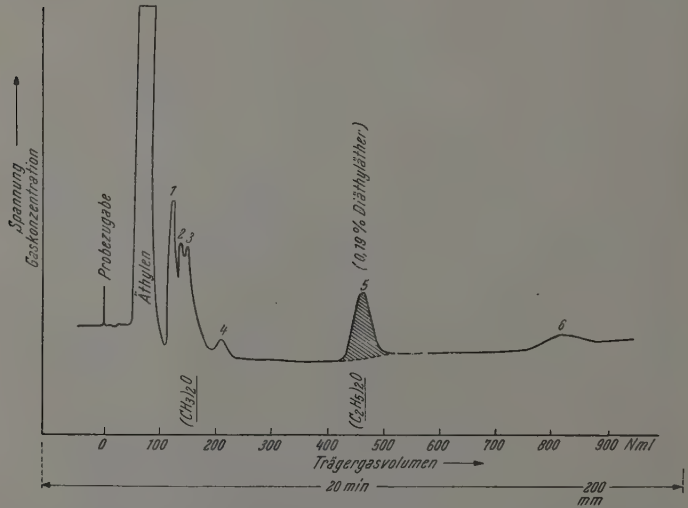


Abb. 5. Chromatogramm eines technischen Äthylens. Kolonne: 20% Dimethylsulfolan, Sterchamol (0,1—0,2 mm), ⌀ = 6 mm, l = 1500; Temperatur: 25° C; Trägergas: H_2; Gasgeschwindigkeit: 0,95 Nml/sec; Papiervorschub: 0,167 mm/sec; Probevolumen: 8,94 Nml (10,75); Galvanometerempfindlichkeit: MG F2 1:10

5. *Störende Einflüsse*

Die gaschromatographische Bestimmung kann durch die Gegenwart von Stoffen gestört oder verhindert werden, deren Durchbruchsvolumina sich nur wenig von dem des gesuchten Stoffes unterscheiden. Wir haben in den von uns bisher untersuchten technischen Äthylenproben keinerlei Gase gefunden, deren Zacken die des Diäthyläthers beeinflussen könnten. Im Bereich der Dimethylätherzacke zeigten sich allerdings mehrere Gase mit Durchbruchsvolumina gleicher Größenordnung, die die Genauigkeit einer quantitativen Bestimmung des Dimethyläthers verringern könnten (vgl. Abb. 5).

Abb. 5 zeigt die gaschromatographische Analyse eines technischen Äthylens mit mindestens sechs Verunreinigungen (deren Identifizierung für uns nicht von Interesse war) an der Dimethylsulfolankolonne, wobei eine Zacke sicher dem Diäthyläther zugeordnet werden konnte, da auch das V_{max} an der Dinonylphthalatkolonne mit dem Eichwert für $(C_2H_5)_2O$ übereinstimmte.

Herrn Dr. *W. Leithe* danken wir für sein reges Interesse und wertvolle Diskussionen und der Unternehmungsleitung der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

Zusammenfassung

Mit der im Textteil beschriebenen, selbst zusammengestellten Apparatur läßt sich mittels einer Dimethylsulfolan-Sterchamol-Kolonne sowohl Diäthyl- als auch Dimethyläther in Äthylen qualitativ wie auch quantitativ bestimmen. Die kleinste bestimmbare Diäthylätherkonzentration beträgt hierbei 0,003 Vol.-%, die kleinste Dimethylätherkonzentration 0,005 Vol.-%.

Eine Dinonylphthalat-Sterchamol-Kolonne zeigt unter sonst im wesentlichen gleichen Bedingungen einen weniger günstigen Trenneffekt; die Erfassungsgrenze für den Diäthyläther beträgt zwar auch hier 0,003 Vol.-%, diejenige für den Dimethyläther jedoch nur zirka 0,01 Vol.-%.

Die Auswertung der Chromatogramme für die quantitative Analyse erfolgt über die Fläche der Ätherzacke, die — mit dem „Volummaßstab" multipliziert — der Ätherkonzentration praktisch direkt proportional ist.

Zum qualitativen Nachweis genügt die Übereinstimmung der Durchbruchsvolumina an zwei verschiedenen Kolonnen mit den Eichwerten.

Die Abtrennung des Diäthyläthers von Äthylen und Nebenbestandteilen ist so gut, daß wir bisher noch keine Störung durch Überlagerung der Diäthylätherzacken mit Fremdzacken beobachten konnten.

Summary

The apparatus, assembled by the writers as described in the text, permitted the qualitative detection and quantitative determination of diethyl- and also dimethyl ether in ethylene. A dimethylsulfolan-sterchamol column was used. The minimum concentration of diethyl ether that could be determined was 0.003 volume %, and 0.005 volume % of dimethyl ether.

Under essentially the same conditions, a dinonylphthalate-sterchamol column shows less favorable separation effects, but while the identification limit for dimethyl ether was only about 0.01 volume % here, the corresponding limit for diethyl ether was still 0.003 volume %.

The interpretation of the chromatogram for quantitative purposes is accomplished by means of the ether branch, which – multiplied by the volume scale – is practically directly proportional to the ether concentration.

For qualitative purposes, the agreement of the penetration volumes on two different columns with the calibrated values is sufficient.

The separation of the diethyl ether from the ethylene and accompanying constituents is so good that no interference has been observed as yet because of overlapping of the diethyl ether branches with foreign branches.

Résumé

A l'aide d'un appareil décrit dans le texte de la communication et construit par les auteurs eux-mêmes, il est possible de déterminer qualitativement et quantitativement l'éther diéthylique ou encore l'éther diméthylique dans l'éthylène avec une colonne de diméthylsulfolane-sterchamol. La limite inférieure de la concentration d'éther diéthylique qu'il est possible de déterminer est de 0,003 vol.% tandis que pour l'éther diméthylique elle atteint environ 0,005 vol.%.

L'effet séparateur est moins favorable avec une colonne travaillant dans des conditions identiques mais remplie de phtalate dinonylique-sterchamol. La limite inférieure de concentration reste ici de 0,003 vol.% pour l'éther diéthylique mais elle n'est cependant que de 0,01% pour l'éther diméthylique. L'exploitation du chromatogramme pour l'analyse quantitative est fondée sur la détermination de l'aire de la surface sous le pic correspondant à l'éther qui, multipliée par le facteur de transformation en volume, est pratiquement proportionnelle à la concentration.

Pour l'identification qualitative, il suffit de vérifier la concordance des volumes de rétention mesurés sur deux colonnes différentes avec les constantes d'étalonnage.

La séparation de l'éther diéthylique de l'éthylène et des autres constituants présents est si parfaite que nous n'avons pu jusqu'à présent constater aucune perturbation dûe au chevauchement du pic de l'éther diéthylique avec des pics de substances étrangères.

Literatur

[1] *O. Ružička*, Chem. Průmysl (5), **5**, 218 (1955).

[2] Vgl. die reichhaltige Literatur über Gaschromatographie (Vapour-Phase-Chromatography) seit 1952. Z. B.: *C. Phillips*, Gas Chromatography. London: Butterworths Scientific Publications. 1956; *D. H. Desty*, Vapour Phase Chromatography, Symposium 30. 5. bis 1. 6. 1956. London: Butterworths Scientific Publications. 1956; *W. Leithe*, Österr. Chem. Ztg. **58**, 141 (1957).

[3] *N. H. Ray*, J. Appl. Chem. **4**, 21 (1954).

[4] *L. C. Browning* und *J. O. Watts*, Analyt. Chemistry **29**, 1, 24 (1957).

[5] *D. Harvey* und *D. E. Chalkley*, Fuel **34**, 191 (1955).

[6] *A. T. James* und *A. J. P. Martin*, Biochem. J. **50**, 679 (1952).

[7] *F. van de Craats*, Analyt. Chim. Acta **14**, 136 (1956).

[8] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Bd. I. Berlin: J. Springer. 1918. S. 281.

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras, India

A Spot Test for Hydrazine

(Short Communication)

By

B. R. Sant

(Received June 15, 1957)

The reduction of silver salts in ammoniacal medium by hydrazine,

$$N_2H_4 + 4\,Ag(NH_3)_2^+ + 4\,OH^- \rightarrow N_2 + 4\,Ag + 8\,NH_3,$$

resulting in the formation of a black precipitate of silver or the deposition of a silver mirror, is mentioned in the literature as one of the methods for identifying hydrazine[1]. The reaction may be carried out as a spot test.

Experimental

Low concentration hydrazine solution was obtained by appropriately diluting a stock solution of 0.1 *M* hydrazine sulphate. The reagent solution was approximately 0.2 *M* silver nitrate.

On the Spot Plate: A drop of the test solution and a drop of 1% sodium hydroxide solution are added to a drop of the silver nitrate solution placed in the depression of a white porcelain tile. The resulting mixture of brown silver oxide and black silver metal is stirred with a thin glass rod. After a minute, a drop of concentrated ammonium hydroxide is added to dissolve the silver oxide. Finely divided black particles of silver left behind show the presence of hydrazine.

Identification Limit: 0.1 μg N_2H_4.

Concentration Limit: 1 : 1000000.

On Paper: The technique adopted for the identification of hydrazine on a filter paper was essentially the same as employed by *Feigl*[2] for detecting reducing sugars. The hydrazine sulphate solution is made alkaline with a like volume of 1% sodium hydroxide solution. Strips of filter paper are soaked in silver nitrate solution and dried. Single drops of the alkaline test solution and of the sodium hydroxide solution

of approximately the same strength are placed next to each other on the paper. Two brown flecks of Ag_2O develop. After a minute the paper is placed in ammonia water. The unchanged Ag_2O dissolves completely within a few minutes, whereas a black fleck of finely divided silver is left by a sample containing hydrazine.

Identification Limit: 0.05 μg N_2H_4.

Concentration Limit: 1 : 500000.

Hydroxylamine and other reducing substances which react with alkaline silver nitrate interfere with the test and should be absent.

Work on the quantitative determination of hydrazine by oxidation with alkaline silver nitrate is under investigation.

Sincere thanks of the author are due to Professor *S. S. Joshi* for research facilities.

Literature

[1] *L. F. Audrieth* and *B. A. Ogg*, The Chemisty of Hydrazine. New York: Wiley. 1951. p. 135, 163.

[2] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 5th Ed. Amsterdam: Elsevier. 1956. p. 390.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Symposium on Microchemistry

Meeting of the American Chemical Society, New York, September 1957

On September 10, 1957, a "Symposium on Microchemistry" was held as part of the program of the Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society at the New York meeting. The morning session of the symposium was devoted to micromanipulation, whereas the afternoon session covered several phases of organic microanalysis.

Dr. *A. A. Benedetti-Pichler* of Queens College, New York, started the morning program with a review and introduction to micromanipulation. The systematic development of microgram techniques for chemical experimentation was begun at Washington Square College of New York University in 1936. Starting with the apparatus developed by the microbiologists, the microchemists found simple ways for the performance of the basic tasks of chemical investigations. Today, these techniques can be applied to a very wide range of sample sizes, about 10^{-3} to 10^{-10} g, using optical magnification in the control of the manipulations.

In the second paper, Dr. *M. Çefola* of Fordham University, New York, described methods which were used in the field of nuclear chemistry, such as in the isolation and studies of the chemistry of the first synthetic elements, neptunium and plutonium. Descriptions of balances and microburets were included. Dr. *Umberger* of the Chief Medical Examiner's Office of New York City discussed the role of micromanipulation in the field of toxicology.

Micromanipulative methods in the biological field were described by Mr. *Freeman Swift* of the Fleischmann Laboratories of Standard Brands, Inc., Stamford, Connecticut. Microscopic droplets of nutritive medium are suspended on the underside of a specially prepared oiled cover slip. Individual cells can be transferred to individual droplets and pure cultures are thus obtained. The technique can be used also for the determination of the viability of cultures and the study of microbial variation and genetics.

Mr. *Harold Wadlow* of the Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, described the use of a simple type of micromanipulator for the precise placement of the contact points in the studies on solid state devices such as transistors and in the investigation of the properties of the so-called metallic "whiskers". Much research is also done on dusts and lubrication and wear debris, the sampling of which requires micromanipulation.

Dr. *Al Steyermark* of Hoffman La-Roche, Nutley, New Jersey, presented a review of microchemistry covering the nearly 50 years from Pregl to the present day. The comprehensive report included apparatus, classical methods, new methods not required in Pregl's day, and standardization of apparatus and methods through collaborative work.

In the discussion of the micro determination of sulfur in organic compounds, Mr. *Joseph F. Alicino* of the Squibb Institute for Medical Research, New Brunswick, New Jersey, took a critical look at various methods. Discussion of the conversion of organic to inorganic sulfur included the recent method employing an oxygen filled flask containing a platinum basket for the sample. Gravimetric versus volumetric methods were discussed as well as the simultaneous determination of sulfur and other elements.

Dr. *T. S. Ma*, Brooklyn College, Brooklyn, New York, spoke on the applicability and limitations of various methods for the determination of fluorine. Although the decomposition of fluorine containing compounds can be difficult, the separation of the fluoride ion from interfering ions probably poses the greatest problem. For micro analysis, one of the more satisfactory methods for determining the fluoride ion is the titration with thorium nitrate using sodium alizarin sulfonate as the indicator.

Dr. *G. E. C. Wear* of the Esso Research and Engineering Company, Linden, New Jersey, explained that the amount of sample used in the petroleum industry may be much more than that normally thought of as a "micro" sample, yet much less than that required for the equivalent conventional method. Therefore, such methods have been identified as micromethods. Examples included specific gravity, viscosity, vapor pressure, and distillation.

Dr. *J. A. Kuck*, American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut, in his paper "Perspectives in Quantitative Organic Micro Analysis" reported on the present state of the field of micro- and ultramicro analysis and discussed the competition of the newer physical methods of analysis. He concluded that, because of its theoretical simplicity and relatively low cost, Pregl micro analysis should be used for some time yet, if the present pattern of organic research continues.

H. K. Alber-Philadelphia

The Society for Analytical Chemistry

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Microchemistry Group and the Western Section of the Society for Analytical Chemistry, together with the South-Western Counties Section of the Royal Institute of Chemistry, was held on Friday and Saturday, September 27th and 28th, 1957, in Exeter.

On Friday afternoon a visit was paid to the Silverton Paper Mills of Messrs. Reed and Smith Ltd. At 5.15 p. m. there was a meeting in the Washington Singer Laboratories of the University of Exeter, on "Some Applications of Microchemistry". The Chair was taken by Mr. *D. F. Phillips*, F. R. I. C., Chairman of the Microchemistry Group.

The following papers were presented and discussed:

"Applications to Paints and Pigments", by *C. Whalley*, B. Sc., F. R. I. C. (Paint Research Station, Teddington).

"Applications to Soils and Fertilisers", by *B. M. Dougall* (Seale-Hayne Agricultural College, Newton Abbott).

After a social programme on Saturday, September 28th, there was a Discussion Meeting on "The Use and Abuse of Microchemistry" introduced by *C. L. Wilson*, D. Sc., Ph. D., F. R. I. C., and *S. Bance*, B. Sc., A. R. I. C.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Wednesday, October 2nd, 1957, in the Meeting Room of The Royal Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. The Chair was taken by the President, Dr. *J. H. Hamence*, M. Sc., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"The Analysis of 'Ferrites' by means of E. D. T. A.", by *D. G. Timms*, B. Sc., A. R. I. C. (Research Laboratories, General Electric Co. Ltd.).

Ferrites comprise a range of "oxide" type magnetic substances with crystal structures related to magnetite. A number of different useful compositions result from replacement of the ferrous iron in the Fe_3O_4 structure by various other divalent metals.

Advantage has been taken of the unique properties of E. D. T. A. to devise rapid methods for the determination of most of the metals used in a range of ferrite compositions.

"The Determination of Mercury by Direct Distillation in its Compounds and Preparations", by *H. E. Brookes*, B. Sc., F. R. I. C., and *L. E. Solomon*, B. Sc. (Standards Department, Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham).

A new approach has been made to the determination of mercury by distillation. Instead of the earlier horizontal tubes, a vertical retort consisting of a fused silica flask fitted with a suitable receiver is used. The apparatus simplifies the technique while retaining accuracy and reducing the possibilities of losses. Basically, the method is to distil the mercury-containing material in the presence of iron filings and to pass the vapour through a mixture of calcium oxide and iron filings. The mercury is trapped on zinc wool in the receiver, the amalgam being dissolved in nitric acid and titrated with ammonium thiocyanate in the usual way. The method, slightly modified

where necessary, has been used successfully for a wide variety of mercury compounds and preparations, inorganic mercury salts, organic materials, seed dressings and pharmaceutical preparations containing mercury. The determination is rapid, the apparatus cheap and simple to use.

"A System for the Determination of Certain Trace Metals in Crops", by *W. D. Duffield* (Welbeck Biological Laboratory, 26 Park Crescent, London W. 1.).

A suitable quantity (10 to 20 g) of the sample is ashed at low temperature, final removal of carbon being effected by the cautions addition of nitric acid. The ash is dissolved in a measured volume (2.0 ml) of 50 per cent *v/v* hydrochloric acid.

Copper, Cobalt and Nickel are determined in a 0.02-ml portion by upward-flow chromatography with ethyl methyl ketone–hydrochloric acid–water in the ratio 15 : 3 : 2 as solvent, followed by development with rubeanic acid and matching against standard papers.

Molybdenum is similarly determined in a 0.02-ml portion, a butanal–hydrochloric acid solvent and development with toluene–3 : 4 dithiol being used. Alternatively, should a large excess of iron make separation difficult, a larger portion may be treated with potassium thiocyanate–stannous chloride solution. The molybdenum thiocyanate colour is extracted in a small volume of butyl acetate and matched against standards similarly prepared.

Manganese is determined colorimetrically in a 0.25-ml portion by the formation of permanganate on treatment with potassium periodate–sulphuric acid mixture.

Zinc is determined colorimetrically in a 0.01-ml portion by using dithizone in the presence of thiosulphate at p_H 5.0. Zinc may be separated chromatographically in the ethyl methyl ketone–hydrochloric acid system and its presence demonstrated by spraying with dithizone, but the sensitivity is so great that accurate matching is rarely possible under practical conditions.

Boron is determined chromatographically in a 0.02-ml portion by using curcumin reagent and alkali to develop a blue-green colour, and matching against simultaneously prepared standards.

"Some Applications of X-Ray Spectrography", by *H. I. Shalgosky*, B. Sc., A. R. I. C. (U. K. A. E. A., Woolwich Outstation, Royal Arsenal, London S. E. 18.).

The principles of X-ray spectrography were briefly outlined and some applications were described, including determinations of elements at concentrations of the order of 10 p. p. m. and the analysis of samples weighing about 50 mg. The time taken for the determinations and the accuracy of the results were where possible, compared with those of other methods.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p. m. on Saturday, October 5th, 1957, at the Engineers' Club, Albert Square, Manchester. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *A. N. Leather*, B. Sc., F. R. I. C.

The meeting took the form of a discussion on "The Analysis of Trade Effluents" which was opened by *J. G. Sherratt*, B. Sc., F. R. I. C. (Public Analyst's Laboratory, Warrington).

Ordinary Meeting

An ordinary meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, October 8th, 1957, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3. The Chair was taken by the Vice-Chairman of the Section, Dr. *S. H. Jenkins*, M. Sc., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Analytical Methods in Clinical Biochemistry", by *H. Varley*, M. Sc., F. R. I. C. (Dept. of Clinical Pathology, Manchester Royal Infirmary).

A survey was attempted of the analytical techniques at present in use in hospital biochemical laboratories from the standpoint of the problems and difficulties which are characteristic of this type of work. Examples were given to show the various ways in which these have been and are being overcome. In particular some indication was given of the manner in which recently developed techniques and instruments are being employed.

London Discussion Meeting

The eleventh London Discussion Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Wednesday, October 30th, 1957, in the restaurant room of "The Feathers", Tudor Street, London E. C. 4. Dr. *G. F. Hodsman*, B. Sc., A. Inst. P., took the Chair.

The subject "British Standards in Microchemistry" was introduced by *C. Meredith* and *G. Ingram*, A. R. I. C., and an informal discussion followed.

Buchbesprechungen

S. J. Clark: **Quantitative Methods of Organic Microanalysis.** Mit 112 Abb., X, 253 S. London: Butterworths Scientific Publications. 1956. Geb. 30s.

Die in steter Entwicklung befindlichen Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse haben im Lauf der Jahre zu einer Mannigfaltigkeit verfahrenstechnischer Einzelheiten geführt, die eine Neudarstellung in Buchform von Zeit zu Zeit durchaus als wünschenswert erscheinen lassen. Durch die kritische Beurteilung von Neuerungen, die jahrelanger Prüfung standgehalten haben, wird der Erfahrungsschatz des Analytikers in vorteilhafter Weise vermehrt. Das vorliegende Buch stammt aus der Feder eines versierten Fachmannes, seine Darlegungen beruhen auf eigener Praxis in den Laboratorien der Universität Birmingham und der British Nylon Spinners Ltd. Sie beschränken sich auf die Beschreibung von Methoden, die in diesen Laboratorien seit Jahren in Gebrauch stehen, und berücksichtigen keine Spezialverfahren beschränkter Anwendbarkeit, wie sie gerade auf diesem Gebiet in großer Zahl beschrieben wurden. Nach den Angaben des Verfassers bringen viele der verhältnismäßig neuen Methoden Verbesserungen an Genauigkeit, Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung, andere wieder wurden zu Routinemethoden entwickelt.

Es ist naheliegend, daß die vornehmlich in England entwickelten Schnellverfahren (rapid combustion methods) weitgehend berücksichtigt wurden. Ohne Zweifel bringen sie gewichtige Vorteile mit sich, werden aber auch nach den Erfahrungen des Verfassers vorläufig noch von den klassischen Methoden

an genereller Anwendbarkeit übertroffen. Der zunehmenden Bedeutung organischer Fluorverbindungen ist durch die Beschreibung von Verfahren Rechnung getragen, die dem eigenartigen Verhalten dieser Substanzen angepaßt sind. Mit Interesse wird man die Bevorzugung der Stickstoffbestimmungsmethode nach *Kirsten* gegenüber dem Dumasschen Verfahren zur Kenntnis nehmen, dem Verfasser jedoch beipflichten, daß hierüber ein endgültiges Urteil vielleicht noch verfrüht wäre.

Ganz allgemein zeigt sich das Bestreben des Verfassers, dem Buch durch Berücksichtigung der neuesten Literatur ein hohes Maß an Aktualität zu geben, das Für und Wider der beschriebenen Verfahren möglichst objektiv abzuwägen und sich apodiktischer Urteile oder unberechtigter Ansprüche auf Ausschließlichkeit weise zu enthalten. Auch hier ist eben vieles noch im Fluß. Wir sind der Meinung, daß die verdienstvolle Arbeit dadurch wesentlich an Sachlichkeit und Wert gewonnen hat. *M. K. Zacherl*-Wien

W. Lipp: **Histochemische Methoden.** Eine Sammlung. Lieferung XII und XIII. Je 24 Seiten. München: R. Oldenbourg. 1957. Je DM 6,—.

In den vorliegenden, *H. Lieb* bzw. *G. Hofer* zum 70. Geburtstag gewidmeten Lieferungen werden die Nucleinsäure-Extraktionsverfahren mit Trichloressigsäure, mit Salzsäure und mit Elektrolytlösungen sowie die Färbmethoden für Nucleinsäure in der nun schon gewohnt präzisen Art und Weise beschrieben. Der größte Teil der XII. Lieferung ist der Wiedergabe des Brachet-Tests, des derzeit meistgeübten Verfahrens zum färberischen Nachweis von Ribonucleinsäure im Zellkern und Cytoplasma vorbehalten. Als besonders gelungen können die Abschnitte über den Färbungsmechanismus und über die Spezifität dieser Ribonuclease-Methylgrün-Pyronin-Methode bezeichnet werden. Die XIII. Lieferung beschreibt die Färbmethoden mit Methylenblau, Gallocyanin-Chromalaun, Methylgrün, Malachitgrün, Pyronin und mit Azurfarbstoffen in ausführlicher Darstellung. *W. Stöckl*-Wien

H. Vogel: **Chemie und Technik der Vitamine.** 3. Auflage. Bearbeitet von Doz. Dr. *H. Knobloch.* Zwei Bände. Zweiter Band; Die wasserlöslichen Vitamine. II. Teil; 2. Lieferung. Mit 2 Abb., 26 Tab., S. 161—320. Stuttgart: F. Enke. 1957. DM 28,80.

Der ständig zuwachsende Stoff ist wohl die Ursache für das gegen den ursprünglichen Plan stark verzögerte Erscheinen der vorliegenden Lieferung. In ihr findet sich:

1. Die Fortsetzung des Abschnittes über Nikotinsäureamid, der mit der Literaturübersicht (1604 Zitate, Literatur bis 1956 berücksichtigt) und zusammen 277 Seiten abgeschlossen wird.

2. Der Beginn des Abschnittes über Pyridoxin-Vitamin B_6.

Der Aufbau des Stoffes ist der in dem Werk übliche und der Referent hat seine bei der Besprechung früherer Lieferungen geäußerte gute Meinung nicht zu ändern.

F. Wessely-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52